

JUL 2 1923

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

43. Band, 3. Heft

(Mit 57 Textfiguren)

(Ausgegeben am 29. August 1922)

Gedruckt auf Kosten des Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Wien, 1922

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Pollak J. und Spitzer A. , Über die Bestimmung der Methylgruppen in methylierten Mercaptobenzolen. (Mit 1 Textfigur.)	113
Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. IV. Über <i>Juncus effusus</i> L.	121
Zinke A. und Dengg R. , Eine Synthese des Perylens über das 1, 12-Dioxyperylen	125
Fuchs A. , Das Schmelzpunktsröhrchen als Reagensglas. (Mit 3 Textfiguren.) . .	129
Kremann R., Zoff A. und Oswald V. , Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. II. Mitteilung. Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. (Mit 3 Textfiguren.)	139
— Rösler W. und Penkner W. , Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. III. Mitteilung. Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid. (Mit 12 Textfiguren.) . . .	145
— Hemmelmayr F., d. J. und Riemer H. , Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVI. Mitteilung: Die Lösungsgleichgewichte der Dioxynaphtaline mit Aminen. (Mit 38 Textfiguren.)	163

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kubina H.**, Zur Kenntnis der Halogenatreduktion. Die Jodat- und Chloratreduktion durch arsenige Säure. (Mit 2 Textfiguren.)
- Pollak J. und Rudich Z.**, Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride.
- Rosenthal R.**, Zur Chemie der höheren Pilze. XVI. Mitteilung. Über Pilzlipoidc. (Mit 4 Textfiguren.)
- Kohn M.**, Reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure.
- Kohn M.**, Über die Löslichkeit des Berlinerblaus.
- Franke A. und Lieben F.**, Über die Oxydation von 1, 4- und 1, 5-Oxyden.
- Faltis F. und Heczko Th.**, Verhalten des Morphins beim reduzierenden Abbau nach Emde.
- Müller R., Hölzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O.**, Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. III. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin. (Mit 12 Textfiguren.)
- Faltis F. und Heczko Th.**, Kleine Beiträge zur Konstitution des Isochondodendrins und des Thebains.
- Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H. und Dobotzky A.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVII. Mitteilung. Die Systeme von *p*-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen. (Mit 29 Textfiguren.)
- Kremann R. und Mauermann O.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVIII. Mitteilung. Die binären Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol. (Mit 6 Textfiguren.)

Ü
Bedür
Zeisel
Noch
hilfe
welch
bereit
Jodwa
liefer
Schwi
waren
haltig
des S
Aufga
beoba
mittel
haltig
uns,
neuerl
werde
von J

Über die Bestimmung der Methylgruppen in methylierten Merkaptobenzolen

Von

J. Pollak und Anna Spitzer

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

Bei der Untersuchung der Merkaptane hat sich vielfach das Bedürfnis herausgestellt, für die Methyläther derselben ein der Zeisel'schen Methoxylbestimmung analoges Verfahren auszuarbeiten. Noch vor dem Kriege hat der eine von uns Versuche unter Mithilfe von Herrn G. Gerstendörfer in dieser Richtung angestellt, welche zwar noch zu keinem günstigen Ergebnisse führten, jedoch bereits zeigten, daß Methylmerkaptanäther bei der Einwirkung von Jodwasserstoff im allgemeinen neben Jodmethyl Methylmerkaptan liefern, wobei sich auch Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Schwierigkeiten, die damals nicht überwunden werden konnten, waren dieselben, wie sie auch bei Methoxylbestimmungen schwefelhaltiger Körper ganz allgemein auftraten, d. h. das zur Absorption des Schwefelwasserstoffs verwendete Kadmiumjodid erfüllte seine Aufgabe nicht genügend. Kirpal und Bühn¹ haben nun 1914 beobachtet, daß bei Anwendung von Kadmiumsulfat als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff die Methoxylbestimmungen schwefelhaltiger Körper glatt durchgeführt werden können. Dies veranlaßte uns, die Versuche zur Bestimmung der Methylmerkaptogruppe neuerlich aufzunehmen. Es soll hier gleich darauf hingewiesen werden, daß in der Zwischenzeit Kirpal² auch die Abspaltung von Jodmethyl aus derartigen Verbindungen konstatiert hatte.

¹ Berl. Ber., 47, 1084 (1914) und Monatsh. f. Chem., 36, 853 (1915).

² H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., III. Aufl., p. 932 (1916).

Die Versuche zur Bestimmung der Methylmerkaptogruppe führten bei Anwendung von Kadmiumsulfat als Absorptionsmittel bald zu einem günstigen Resultate. Zur Verseifung der untersuchten Merkaptoäther wurde Jodwasserstoffsäure nach Zeisel (spez. Gew. 1.7) verwendet, und zwar unter Zusatz des von F. Weishut¹ empfohlenen Phenols. Als Waschflüssigkeit kam eine Aufschlammung von rotem Phosphor in einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten 20prozentigen Kadmiumsulfatlösung zur Anwendung. Eine 10prozentige Kadmiumsulfatlösung hatte sich in einigen Fällen als nicht ausreichend konzentriert erwiesen. Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Methode war, daß das Kadmiumsulfat nur Schwefelwasserstoff absorbiert, nicht aber das Methylmerkaptan, welches neben Methyljodid bei der Spaltung der Merkaptoäther entstehen kann beziehungsweise daß das eventuell in der Waschflüssigkeit entstandene Kadmiummerkaptid im Verlauf der Reaktion neuerlich zersetzt wird. Im allgemeinen stellte es sich heraus, daß diese Bedingung zutrifft. Es handelte sich jetzt nur noch darum, ein Absorptionsmittel zu finden, welches sowohl Jodmethyl als auch Methylmerkaptan zurückhält. Das von Kirpal und Bühn verwendete Pyridin ist hierzu nicht geeignet, da es, wie bereits die genannten Autoren festgestellt haben, Merkaptan nicht absorbiert. In Übereinstimmung hiermit stand unsere Beobachtung, daß nach der Methode Kirpal und Bühn durchgeführte Bestimmungen der Methylmerkaptogruppe ein großes Manko ergaben. Die Zeisel'sche alkoholische Silbernitratlösung dagegen erwies sich als vollständig geeignet.

Zwei Momente erschweren jedoch die Durchführung der Bestimmung. Erstens erfolgt die Abspaltung des Methylrestes bei den Methylmerkaptogruppen anscheinend langsamer als bei Methoxylresten; obwohl in der Vorlage bereits Klärung eingetreten ist, ist die Reaktion vielfach doch noch nicht zu Ende. Zweitens erfordert die Eigenart des entstandenen Niederschlages eine umständlichere Aufarbeitung. Die erste Schwierigkeit läßt sich durch wiederholte Nachbestimmungen glatt überwinden, ähnlich wie bei der Herzig-Meyer'schen Methylimidbestimmung. Was die zweite Schwierigkeit betrifft, so besteht sie darin, daß der Niederschlag nicht einheitlich ist, sondern neben der Jodsilber-Silbernitratdoppelverbindung auch eine in ihrer Zusammensetzung noch nicht untersuchte Verbindung des Merkaptans mit Silbernitrat (wahrscheinlich Merkaptansilber) enthält. Der im Verlaufe der Reaktion in der Vorlage sich bildende Niederschlag sieht zwar in den meisten Fällen im wesentlichen ähnlich aus wie bei der gewöhnlichen Methoxylbestimmung, nur tritt die Klärung viel langsamer ein, meist erst nach einigen Stunden. Der Inhalt der Vorlagen wird, wie üblich, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad zum Vertreiben des Alkohols erwärmt. Da nun mit der Entstehung von Merkaptansilber neben

¹ Monatsh. f. Chem., 33, 1165 (1912).

Jodsilber gerechnet werden muß, so wurde die weitere Aufarbeitung ohne Ansäuern mit Salpetersäure vorgenommen. Der Niederschlag wurde bei den ersten Bestimmungen nach dem Erkalten durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes, aschenfreies Filter filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion gewaschen, hierauf bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht und gewogen. Das so erhaltene Gewicht zeigte die Summe des Jodsilbers und Merkaptansilbers an. Nach dem Trennen des Niederschlages vom Filter wurde letzteres im gewogenen Tiegel verascht und dann der Niederschlag in demselben Tiegel geglüht. Das hierbei erhaltene Gewicht ergibt die Summe des Silberjodids und des metallischen, aus Merkaptansilber entstandenen Silbers (beziehungsweise des eventuell gebildeten Schwefelsilbers). Als weitere Operation wurde nun dieser Niederschlag durch wiederholtes, bis zur Gewichtskonstanz fortgesetztes Abrauchen mit Salpetersäure und Jod (oder Jodwasserstoffsäure) in Jodsilber übergeführt, wobei also je ein Mol Merkaptansilber (beziehungsweise ein Atom Silber) ein Mol Jodsilber liefern muß. Je ein Mol Jodsilber zeigte also jetzt, unbeschadet, ob es aus der Doppelverbindung des Jodsilbers mit Silbernitrat oder aus Merkaptansilber (eventuell einer Doppelverbindung desselben) entstanden war, je einen abgespaltenen Methylrest an.

Bei späteren Bestimmungen wurde der Niederschlag auf ein nicht tariertes, aschenfreies Filter gebracht, das Filter samt Niederschlag im Tiegel getrocknet, verascht und durch wiederholtes Abrauchen mit Salpetersäure und Jod sofort vollständig in Jodsilber übergeführt. Als zweckmäßiger erwies sich jedoch eine andere Art der Aufarbeitung, die das lästige, wiederholte Abrauchen mit Jod und Salpetersäure überflüssig machte. Der, wie früher angegeben, filtrierte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde vom Filter getrennt und in einer Schale am Wasserbad zwecks vollständiger Überführung in Jodsilber zunächst mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure, dann zwei- bis dreimal mit Wasser abgedampft. Nun wurde mit Wasser aufgenommen, neuerlich filtriert und der jetzt ausschließlich aus Jodsilber bestehende Niederschlag wieder vom Filter abgelöst. Die beiden Filter wurden vereint verascht und, um eventuell hierbei reduziertes Silber in Jodsilber zurückzuverwandeln, bis zur Gewichtskonstanz mit verdünnter Salpetersäure und Jod behandelt, was, da es sich hierbei nur noch um sehr kleine Mengen handelte, rasch gelang. Hierauf wurde der Jodsilberniederschlag hinzugefügt und wie normal verarbeitet. Die Methode erwies sich als expeditiver als die früher besprochenen.

Da das ganze Verfahren auf der Annahme beruht, daß Merkaptan von alkoholischem Silbernitrat quantitativ absorbiert wird, so wurde diese Voraussetzung auch durch eine allerdings nicht mit Methyl- sondern mit Äthylmerkaptan durchgeführte Bestimmung experimentell geprüft. Die sich ergebenden Zahlen stimmten innerhalb ziemlich enger, jedenfalls für vorliegenden Fall ausreichender Grenzen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Von Verbindungen mit Methylmerkaptogruppen wurden untersucht: Das Dimethyl-1, 3-di-(methylmerkapt)-2, 4-benzol, der Dimethyläther des Dithioresorzins, der Dimethyläther des Dichlor-dithioresorzins sowie des Dithiohydrochinons, der Trimethyläther des Trithiophloroglucins und der Tetramethyläther des Tetramerkaptobenzols, die alle bei Bestimmung der Methylmerkaptogruppe befriedigende Zahlen gaben.

Bei dem Dimethoxy-1, 3-di-(methylmerkapt)-4, 6-benzol traten anfangs Schwierigkeiten auf. Bei Einhaltung der früher erwähnten Versuchsbedingungen konnten jedoch auch in diesem Falle zufriedenstellende Resultate erzielt werden. Auf die zahlreichen Versuchsabänderungen, die bei der Untersuchung dieser Substanz zunächst angestellt wurden, soll nicht näher eingegangen werden. Es möge nur erwähnt werden, daß die Anwendung von etwas stärkerer Jodwasserstoffsäure (Mischung von 8 cm^3 HJ spez. Gew. 1.7 und 2 cm^3 HJ spez. Gew. 1.96) hier, ähnlich wie in anderen Fällen, keinen Vorteil bedeutete; daß ferner auch beim Verwenden von Essigsäureanhydrid nach J. Herzig¹ an Stelle des Phenols keine besseren Resultate erzielt wurden. Bestimmungen, bei denen statt Kadmiumsulfat und Phosphor die von G. Gregor² in Vorschlag gebrachte kaliumcarbonathaltige Arsenigsäurelösung in der von W. Kropatschek³ angegebenen Verdünnung als Waschflüssigkeit diente, ergaben bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1.7 nicht wesentlich andere Ergebnisse als bei derjenigen der Aufschlammung des Phosphors in Kadmiumsulfat; wurde hingegen die eben erwähnte stärkere Jodwasserstoffsäure verwendet, so entstand in der Kaliumarsenitlösung ein gelblicher Niederschlag und die Bestimmung wies ein nicht unbedeutendes Manko auf. Die qualitative Untersuchung des gelblichen Niederschlages machte es wahrscheinlich, daß es sich um eine ähnliche Verbindung handelt, wie sie bereits von J. Moll van Charante⁴ bei der Methoxylbestimmung unter Anwendung der ursprünglichen konzentrierteren Gregor'schen Lösung als Waschflüssigkeit beobachtet wurde. Die Gregor'sche Waschflüssigkeit kam in der Folge, da durch ihre Anwendung jedenfalls kein Fortschritt erzielt werden konnte, nicht mehr zur Verwendung.

Als letzte Substanz wurde Thioanisol untersucht. Merkwürdigerweise traten gerade in diesem einfachsten Falle neuartige Schwierigkeiten auf. Die Ursache derselben konnte aber bald erkannt werden. Das Thioanisol ist nämlich mit der Kohlensäure leicht flüchtig, gibt mit der alkoholischen Silbernitratlösung keinen Niederschlag, was einen negativen Versuchsfehler darstellt; das

¹ Monatsh. f. Chem., 9, 544 (1888).

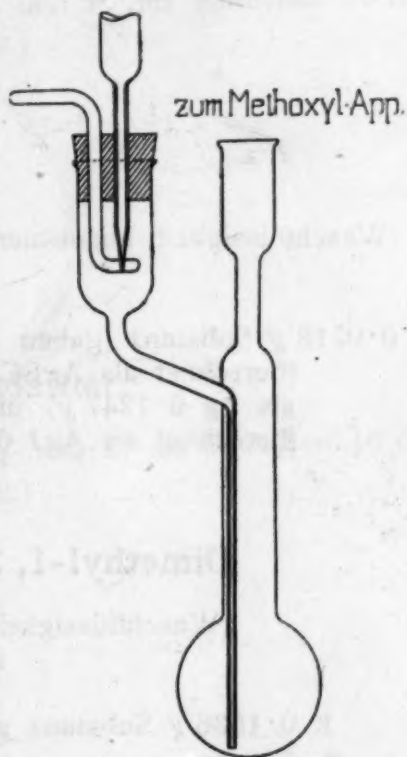
² Monatsh. f. Chem., 19, 116 (1898).

³ Monatsh. f. Chem., 25, 583 (1904).

⁴ Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 21, 38 (1902).

Thiophenol, das bei der Entmethylierung entsteht, ist ebenfalls mit der Kohlensäure flüchtig, liefert jedoch mit der alkoholischen Silbernitratlösung einen gallertartigen Niederschlag, verursacht demnach einen positiven Fehler. Ein direkter, mit Thiophenol angestellter Versuch zeigte, daß die in der Vorlage entstandene gallertartige Abscheidung 62% Thiophenol äquivalent ist unter der Voraussetzung, daß je ein Atom Silber einem Mol Thiophenol entspricht. Es hängt also von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab, ob bei der Bestimmung der negative Fehler infolge des mitgerissenen Thioanisols oder der positive durch Entstehung von Thiophenolsilber überwiegt. Durch nachfolgende Versuchsanordnung konnten beide Versuchsfehler in der Hauptsache ausgeschaltet werden. Thioanisol wurde nach dem von S. Zeisel¹ für flüchtige Substanzen angegebenen Verfahren zunächst mit Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1.7 im Einschmelzrohr erhitzt, um möglichst vollständige Entmethylierung zu erzielen, und dann, wie l. c. beschrieben, aufgearbeitet, wobei Kadmiumsulfat und Phosphor als Waschflüssigkeit zur Anwendung kamen. In diesem Falle wurde der von Hans Meyer² vorgeschlagene Methoxylbestimmungsapparat an Stelle des Stritar'schen Apparates in Verwendung genommen, da doch bei dieser Versuchsanordnung das Zersetzungskölbchen nicht durch einen einfachen Schliff mit dem Rest des Apparates verbunden werden konnte, hierzu vielmehr ein dreifach gebohrter Kork erforderlich war. Um nun auch das Mitüberdestillieren des bei der Entmethylierung entstandenen Thiophenols tunlichst zu verhindern, wurde der Apparat mit einem Kühlmantel versehen. Wegen der erforderlichen Nachbestimmungen war eine lange Erhitzungsdauer notwendig. Der dreifach durchbohrte Kork wurde im Verlauf derselben stark angegriffen. Deshalb kam ein etwas abgeändertes Kölbchen (siehe Abbildung) zur Anwendung. Die unter diesen Kautelen durchgeführten Bestimmungen ergaben richtige Werte, wobei der Niederschlag in der Vorlage nur Spuren einer Gallerte aufwies.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, wenn auch die Bestimmung der Methylmercaptogruppen nicht so glatt und einfach verläuft wie die der Methoxylgruppen, sie doch jedenfalls eine analytische Methode darstellt, die in vielen Fällen bei der Untersuchung von Mercaptoderivaten gute Dienste leisten dürfte. Die bisher durchgeführten Bestimmungen, die im Anschluß angeführt



¹ Monatsh. f. Chem., 7, 406 (1886).

² Monatsh. f. Chem., 25, 1213 (1904).

werden sollen, beziehen sich vorläufig nur auf Abkömmlinge des Benzols. Versuche mit anderen Merkaptanen, und zwar sowohl mit solchen der Fettreihe als auch mit Derivaten komplizierterer Ringsysteme sollen noch angestellt werden; ebenso wird auch die Untersuchung von Körpern geplant, die neben Methylmerkapto-
resten auch Methyl am Stickstoff enthalten. In letzterem Falle soll auch die Kombination der Bestimmung der Methylmerkaptogruppen mit derjenigen des Methylimids versucht werden. Es wird weiterhin auch daran gedacht, die Methode zu einer Mikromethode auszugestalten.

Versuchsteil.

Äthylmercaptan.

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO_4 und P; im Kölbchen 10 cm^3 HJ 1·7 und 2 cm^3 Phenol.)

0·0718 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·2000 g Niederschlag (berechnet als AgSC_2H_5 0·1953 g), nach dem Glühen 0·1325 g (berechnet als Ag 0·1247 g) und nach dem Abrauchen mit HNO_3 und Jod 0·2700 g (berechnet als AgJ 0·2714 g).

Dimethyl-1, 3-di-(methylmerkapto)-2, 4-benzol.¹

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO_4 und P, im Kölbchen 10 cm^3 HJ 1·7.)

- I. 0·1536 g Substanz gaben 0·3670 g AgJ.
- II. 0·1390 g » » 0·3307 g AgJ.
- III. 0·1260 g » » 0·3015 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{SCH}_3)_2$: CH_3 15·16%.

Gefunden: CH_3 15·30%, 15·22%, 15·32%.

Dithioresorzindimethyläther.²

- I. 0·1376 g Substanz gaben 0·3860 g AgJ (Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO_4 und P, im Kölbchen 8 cm^3 HJ 1·7, 2 cm^3 HJ 1·96 und 2 cm^3 Phenol).
- II. 0·1928 g Substanz gaben 0·5306 g AgJ (Waschflüssigkeit wie bei I, im Kölbchen 10 cm^3 HJ 1·7 und 2 cm^3 Phenol).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SCH}_3)_2$: CH_3 17·66%.

Gefunden: CH_3 17·96%, 17·61%.

¹ J. Pollak und B. Schädler, Monatsh. f. Chem., 39, 136 (1918).

² Th. Zincke und O. Krüger, Berl. Ber., 45, 3474 (1912).

Trithiophloroglucintrimethyläther.¹

- I. 0·1325 g Substanz gaben 0·4331 g AgJ (Waschflüssigkeit angesäuertes 40prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 cm³ HJ 1·7).
- II. 0·1124 g Substanz gaben 0·3564 g AgJ (Waschflüssigkeit 20prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 cm³ HJ 1·7 und 2 cm³ Phenol).

Berechnet für C₆H₃(SCH₃)₃: CH₃ 20·840/0.

Gefunden: CH₃ 20·920/0, 20·300/0.

Dichlor-1, 3-di-(methylmerkapt)-4, 6-benzol.²

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 cm³ HJ 1·7 und 2 cm³ Phenol.)

- I. 0·1173 g Substanz gaben 0·2296 g AgJ.
- II. 0·1522 g » » 0·3055 g AgJ.

Berechnet für C₆H₂Cl₂(SCH₃)₂: CH₃ 12·570/0.

Gefunden: CH₃ 12·530/0, 12·850/0.

Dithiohydrochinondimethyläther.³

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 cm³ HJ 1·7 und 2 cm³ Phenol.)

- I. 0·1201 g Substanz gaben 0·3220 g AgJ.
- II. 0·1034 g » » 0·2731 g AgJ.
- III. 0·1079 g » » 0·2814 g AgJ.

Berechnet für C₆H₄(SCH₃)₂: CH₃ 17·660/0.

Gefunden: CH₃ 17·160/0, 16·910/0, 16·690/0.

Tetra-(methylmerkapt)-1, 3, 4, 6-benzol.⁴

(Waschflüssigkeit angesäuertes 40prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 cm³ HJ 1·7 und 2 cm³ Phenol.)

- I. 0·0877 g Substanz gaben 0·3180 g AgJ.
- II. 0·0888 g » » 0·3195 g AgJ.

Berechnet für C₆H₂(SCH₃)₄: CH₃ 22·910/0.

Gefunden: CH₃ 23·210/0, 23·030/0.

¹ J. Pollak und J. Carniol, Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

² J. Pollak und A. Wienerberger, Monatsh. f. Chem., 35, 1476 (1914).

³ Th. Zincke und W. Frohneberg, Berl. Ber., 42, 2728 (1909).

⁴ J. Pollak, Monatsh. f. Chem., 35, 1464 (1914).

Dimethoxy-1, 3-di-(methylmerkpto)-4, 6-benzol.¹

I. 0·1133 g Substanz gaben	0·4468 g AgJ.	(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO ₄ und P, im Kölbchen 10 cm ³ HJ 1·7 und 2 cm ³ Essigsäureanhydrid)
II. 0·0995 g »	0·3862 g AgJ.	
III. 0·1163 g »	0·4335 g AgJ.	
IV. 0·1068 g »	0·4039 g AgJ.	
V. 0·1026 g »	0·4010 g AgJ.	(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO ₄ , P, im Kölb- chen 10 cm ³ HJ 1·7 u. 2 cm ³ Phenol)
VI. 0·1105 g »	0·4570 g AgJ.	
VII. 0·1184 g »	0·4847 g AgJ.	

Berechnet für C₆H₂(OCH₃)₂(SCH₃)₂: CH₃ 26·11⁰/₀.

Gefunden: CH₃ 25·24⁰/₀, 24·84⁰/₀, 23·86⁰/₀, 24·21⁰/₀, 25·02⁰/₀, 26·47⁰/₀,
26·20⁰/₀.

Als letzte Substanz wurde Thioanisol untersucht. Daß dabei Thiophenol bei der Methoxylbestimmung von der Kohlensäure zum großen Teil (zirka 62⁰/₀) mitgerissen werden kann, zeigt nachfolgender Versuch.

0·0830 g Thiophenol gaben 0·1104 g AgJ, entsprechend 0·0518 g Thiophenol,
d. s. 62·4⁰/₀.

Thioanisol

(nach der Zeisel'schen² Methode für flüchtige Substanzen).

(Waschflüssigkeit angesäuertes 40prozentiges CdSO₄, P, im Kölbchen 10 cm³ HJ
und 2 cm³ Phenol.)

I. 0·1597 g Substanz gaben	0·2805 g AgJ.
II. 0·1790 g »	0·3068 g AgJ.

Berechnet für C₆H₅SCH₃: CH₃ 12·11⁰/₀.

Gefunden: CH₃ 11·24⁰/₀, 10·97⁰/₀.

¹ J. Pollak und A. Wienerberger, Monatsh. f. Chem., 35, 1488 (1914).

² Monatsh. f. Chem., 7, 406 (1886).

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

IV. Über *Juncus effusus* L.

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

Von der etwa 250 Spezies zählenden Ordnung der Juncaceen ist bisher meines Wissens keine einzige Art chemisch genauer studiert worden. Es liegen bloß Angaben über Mineralstoffe und eine Analyse des Markes von *Juncus effusus* L. var. *decipiens* vor.¹ Zur einstweiligen Orientierung wurde die bei uns sehr verbreitete Art *Juncus effusus* L. analysiert, doch sind die Ergebnisse durchaus keine zum weiteren Studium dieser Pflanzengruppe einladenden, da sie nach keiner Richtung Originelles bieten; sie haben nur im Rahmen der gesamten Untersuchungsreihe einen gewissen Belang und sollen daher im folgenden in tunlichster Kürze besprochen werden.

Zur Untersuchung gelangten bloß die grünen Stengel (ohne Blüten- und Fruchtstände). Das Material war Anfangs September in der Umgebung von Müzzzuschlag gesammelt worden.

Der Petrolätherauszug bildet eine sehr zähe, schwarzbraune Masse, die vorwiegend aus harzartigen Stoffen besteht; wird diese mit alkoholischem Kali verseift, so lassen sich dem Reaktionsprodukt mittels Äthers kleine Mengen unverseifbarer Anteile entziehen, die rotgefärbt sind und wachsalkoholartige Körper neben ganz geringen Quantitäten von Phytosterinen enthalten. Die Seifenlösung selbst gibt beim Zerlegen mit Mineralsäure ein Fett- und Harzsäuregemisch, aus dem sich unschwer feste Fettsäuren vom Fp. 60° isolieren lassen.

Der Ätherauszug bietet wesentlich nichts anderes wie der Petrolätherextrakt.

¹ Literatur: Wehmer, Pflanzenstoffe, p. 85 (1911).

Aus dem alkoholischen Auszug scheiden sich nach dem Einengen und längerem Stehen kleine Mengen von Alkalichloriden in mikroskopischen Würfeln ab; ferner ein phlobaphenartiger Stoff von graugelber Farbe (schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Aceton und Alkohol wie auch in Alkalien, aus den alkalischen Lösungen durch Säuren fällbar, in alkoholischer Lösung mit Blei und Kupferacetat in Flocken fällbar, mit Eisenchlorid keine Färbung liefernd). Gerbstoffe sind in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Hingegen findet sich Glukose in etwas reichlicherer Quantität; sie wurde in der mittels Bleiessig gereinigten Flüssigkeit nachgewiesen (Reaktion mit α -Naphtol, optische Rechtdrehung, Darstellung des Osazons). Rohrzucker, dessen Anwesenheit aus pflanzensystematischen Gründen zu erwarten war, konnte nach der gebräuchlichen Methode auch in größeren Mengen des Materials nicht nachgewiesen werden. Basen der Cholingruppe sind in kleiner Menge nachweisbar (krystallinische gelbe Fällung mit Jodquecksilberjodkalium; die daraus mit Silberoxyd gewonnenen Basen liefern beim starken Erhitzen Trimethylamin). Organische Säuren sind vorhanden, doch gelang ihre Identifizierung nicht.

Im Wasser lösliche Polysaccharide finden sich nur in ungewöhnlich geringer Menge vor, Stärke wurde, stellenweise gehäuft in Form sehr kleiner Körnchen in dem zwischen den Gefäßbündeln befindlichen Parenchym vorgefunden.

Der Gehalt an unlöslichen Polysacchariden (Membranstoffen) ist sehr groß; Verholzung zeigt sich (Wiesner'sche Reaktionen) an den Gefäßbündeln, Pentosane sind reichlich, Methylpentosane nur in geringer Menge vorhanden.

Der Stickstoffgehalt ist ziemlich niedrig, desgleichen der an Mineralstoffen.

Über die quantitativen Verhältnisse orientiert die folgende Zusammenstellung.

Analytisches: 6.9024 g Trockensubstanz gaben 0.1504 g in Petroläther und 0.1191 g in Äther lösliche Stoffe; 8.1619 g lieferten 0.3410 g in Petroläther und Äther lösliche Stoffe, ferner 1.3696 g in Alkohol lösliche Substanzen, davon 0.0875 g Phlobaphen, schließlich noch 0.3105 g in Wasser Lösliches; von dem unlöslichen, zur Konstanz getrockneten Rückstand wurden 3.0996 g zur Pentosanbestimmung nach Tollens verwendet und lieferten 0.9144 g Furophloroglucid und 0.0346 g Methylfurophloroglucid; 17.3733 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser extrahiert und die Extrakte auf 1000 cm³ gebracht; 100 cm³ davon verbrauchten 0.3 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.03124 g KOH) zur Neutralisation (Indikator Phenolphthalein), 100 cm³ gaben 0.3686 g Extrakt und 0.0715 g Extraktasche; 100 cm³ wurden mit Bleiessig auf 110 cm³ gebracht und in 50 cm³ des Filtrats das Reduktionsvermögen mit Fehling'scher Lösung bestimmt, wobei 0.0580 g CuO = 0.0240 g Dextrose gefunden wurden; 300 cm³, auf 50 cm³ eingengt und mit dem gleichen Volumen Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gefällt, lieferten 0.0172 g Polysaccharide; 1.8363 g Trockensubstanz, nach Kjeldahl behandelt, benötigten 8.7 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0.003098 g N); 6.9024 g Trockensubstanz ergaben 2.475 g Rohfaser; (Wendermethode) und 3.4906 g lieferten 1.1966 Rohfaser; 4.4897 g Trockensubstanz hinterließen 0.2107 g Asche.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug	2·18
Ätherauszug	1·72
In 95 prozentigem Alkohol lösliche Stoffe	16·78
davon Phlobaphen	1·07
» Gerbstoff	Spur
» Dextrose	3·04
Sämtliche in Wasser lösliche Stoffe (einschließlich der in Alkohol löslichen mit Ausnahme des Phlobaphens)	21·21
Bloß in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Stoffe	3·80
freie Säure (in KOH ausgedrückt)	0·53
lösliche Mineralstoffe	4·11
lösliche Polysaccharide	0·33
Membranstoffe	63·96
davon Rohfaser (Wendermethode)	35·06
» Pentosane (nach Tollens)	20·09
» Methylpentosane	1·50
» sonstige Membranstoffe (Lignin, Hemizellulosen etc. aus der Differenz	7·31
Gesamtstickstoff (Rohprotein)	1·47 (9·28)
Gesamtasche	4·69

Schließlich sei noch erwähnt, daß die aus den Stengeln durch Mazeration mit Wasser herauspräparierten Gefäßbündel ein fein- und langfädiges, allerdings nicht sehr festes Fasermaterial darstellen.

Eine Synthese des Perylens über das 1, 12-Dioxyperylen

Von

Alois Zinke und Rupert Dengg

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1921)

In einer früheren Mitteilung¹ hat der eine von uns mit F. Hansgirg gezeigt, daß man durch Erhitzen von β -Dinaphtol mit Phosphorhalogeniden unter Zusatz von phosphoriger Säure neben β -Dinaphtylenoxyd Perylen erhält. Wenn auch diese Synthese relativ hohe Ausbeuten an Perylen ergibt, so ist ihre Durchführung mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden; auch kommen die zur Reaktion nötigen Phosphorverbindungen ziemlich teuer zu stehen. Wir haben deshalb getrachtet, ein Verfahren ausfindig zu machen, das derartige Mängel nicht aufweist; es ist uns gelungen, diese Aufgabe zu lösen.

Wie R. Weitzenböck und Chr. Seer² mitgeteilt haben, kann durch Erhitzen von β -Dinaphtol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid selbst unter energischen Bedingungen der Schluß des mittleren Perylenringes nicht herbeigeführt werden. Genannte Forscher erhielten vielmehr aus der Reaktionsschmelze das unveränderte Ausgangsmaterial wieder zurück. In der Meinung, daß die Beständigkeit des β -Dinaphtols gegenüber dem Aluminiumchlorid durch die freien Hydroxylgruppen bedingt wird, haben wir den Dimethyläther desselben, das 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-dinaphtyl (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid verbacken. Das mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Reaktionsprodukt stellt ein schwarzgrünes Pulver dar, das keine Methoxylgruppen mehr enthält. Es ist in verdünnten Alkalien

¹ Monatshefte für Chemie, 40, 403 (1919).

² Ber., 46, 1995 (1913).

Die Untersuchung wurde an einem aus dem Handel stammenden Phosphor durchgeführt, der als reiner Phosphor bezeichnet wird. Der Phosphor wurde in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt und vor Licht geschützt. Die Untersuchung wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet. Die Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet. Die Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet.

Die Untersuchung wurde an einem aus dem Handel stammenden Phosphor durchgeführt, der als reiner Phosphor bezeichnet wird. Der Phosphor wurde in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt und vor Licht geschützt. Die Untersuchung wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet. Die Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet.

Über die quantitative Verhältnisse der Phosphorreaktion

Die Untersuchung wurde an einem aus dem Handel stammenden Phosphor durchgeführt, der als reiner Phosphor bezeichnet wird. Der Phosphor wurde in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt und vor Licht geschützt. Die Untersuchung wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet. Die Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt, das mit Wasser gefüllt war. Der Phosphor wurde in kleinen Portionen in das Wasser gegeben und die Reaktion beobachtet.

des

In
F. Han
mit Ph
neben β
relativ
mit exp
zur Re
stehen.
machen
diese A
W
durch E
selbst
Perylen
vielmeh
material
 β -Dinap
Hydrox
selben,
Alumini
gekocht
keine M

Eine Synthese des Perylens über das 1, 12-Dioxyperylene

Von

Alois Zinke und Rupert Dengg

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1921)

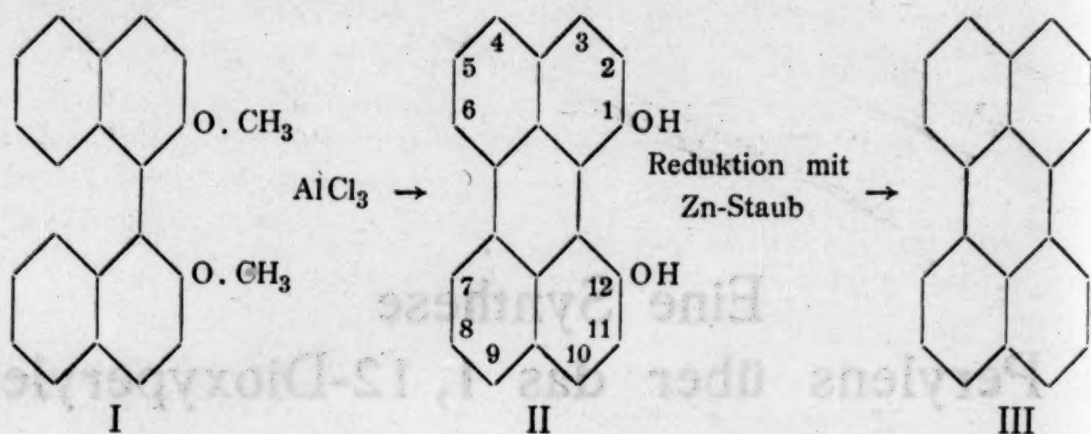
In einer früheren Mitteilung¹ hat der eine von uns mit F. Hansgirg gezeigt, daß man durch Erhitzen von β -Dinaphtol mit Phosphorhalogeniden unter Zusatz von phosphoriger Säure neben β -Dinaphtylenoxyd Perylen erhält. Wenn auch diese Synthese relativ hohe Ausbeuten an Perylen ergibt, so ist ihre Durchführung mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden; auch kommen die zur Reaktion nötigen Phosphorverbindungen ziemlich teuer zu stehen. Wir haben deshalb getrachtet, ein Verfahren ausfindig zu machen, das derartige Mängel nicht aufweist; es ist uns gelungen, diese Aufgabe zu lösen.

Wie R. Weitzenböck und Chr. Seer² mitgeteilt haben, kann durch Erhitzen von β -Dinaphtol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid selbst unter energischen Bedingungen der Schluß des mittleren Perylenringes nicht herbeigeführt werden. Genannte Forscher erhielten vielmehr aus der Reaktionsschmelze das unveränderte Ausgangsmaterial wieder zurück. In der Meinung, daß die Beständigkeit des β -Dinaphtols gegenüber dem Aluminiumchlorid durch die freien Hydroxylgruppen bedingt wird, haben wir den Dimethyläther desselben, das 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-dinaphtyl (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid verbacken. Das mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Reaktionsprodukt stellt ein schwarzgrünes Pulver dar, das keine Methoxylgruppen mehr enthält. Es ist in verdünnten Alkalien

¹ Monatshefte für Chemie, 40, 403 (1919).

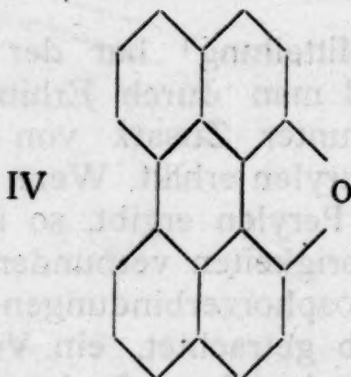
² Ber., 46, 1995 (1913).

mit bräunlicher Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz löslich und muß seinen Eigenschaften nach als 1,12-Dioxyperylene¹ (II) angesprochen werden.



Daß tatsächlich eine Perylenverbindung vorliegt, geht aus dem Umstande hervor, daß es durch Zinkstaubdestillation glatt zu Perylen (III) reduziert wird.

Diese pyrogene Reaktion führt also nicht, wie man erwarten könnte, unter Wasserabspaltung zu dem sehr beständigen, nicht mehr reduzierbaren Furopylen (IV)², sondern direkt zum Stammkohlenwasserstoff.



Aus seinen alkalischen Lösungen wird das Dioxyperylene durch Salzsäure in voluminösen Flocken abgeschieden. Setzt man eine alkalische Lösung längere Zeit der Einwirkung der Luft aus, so verliert sie die Fluoreszenz, gleichzeitig wird ein brauner Körper abgeschieden, der in Natronlauge durch Zusatz von Küpensalz und Erwärmen wieder mit grüner Fluoreszenz in Lösung geht. Das 1,12-Dioxyperylene verhält sich demnach wie ein Hydrochinon, das durch Luftoxydation in das entsprechende (auch auf anderem Wege aus ihm erhältliche) Chinon übergeführt werden kann.

Die Luftempfindlichkeit bedingt auch die dunkle Farbe des Dioxyperylens. In einer späteren Mitteilung soll gezeigt werden, daß die reine Verbindung gelb gefärbt ist. Infolge der leichten Oxydierbarkeit ist die völlige Reinigung des Dioxyperylens sehr

¹ Bezifferung siehe Scholl, Seer und Weitzenböck. Ber., 43, 2202 (1910).

² B., 46, 1995 (1913).

schwierig. Wir konnten es nicht in krystallisiertem Zustande gewinnen, weshalb auch die Analysenresultate nicht befriedigend sind. Gut stimmende Analysenwerte ließen sich aber vom Dibenzoyl-derivat des 1, 12-Dioxyperylens erzielen.

Die Verwandtschaft einer alkalischen Lösung des Dioxyperylens zur Baumwollfaser ist gering. Man erhält lichtgelbbraune Anfärbungen, die beim Verhängen braun werden. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß das aus dem 1, 12-Dioxyperylen darstellbare Chinon, mit dem von Zinke und Unterkreuter¹ durch direkte Oxydation des Perylens erhaltenen nicht identisch ist.

Über Derivate des Dioxyperylens soll später berichtet werden.

Da die Gewinnung größerer Mengen Perylen nunmehr ohne besondere Schwierigkeiten durch die neue Synthese möglich ist, hat der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern die Untersuchung dieses interessanten Kohlenwasserstoffes im größeren Maßstabe begonnen.

Experimenteller Teil.

2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-binaphtyl (I)

erhielten wir durch Behandeln einer alkalischen Lösung des β -Dinaphtols mit Dimethylsulfat. Der auf diesem Wege gewonnene Äther stimmt in allen Eigenschaften mit dem von E. Ostermayer und J. Rosenhek² beschriebenen überein.

1, 12-Dioxyperylen (II).

1 g Dimethoxybinaphtyl wurde mit 4 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid innig verrieben und das Gemenge eine Stunde lang auf 140 bis 150° erhitzt. Das mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Rohprodukt wurde durch Umfällen aus Eisessig gereinigt. Es stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, das keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist und hartnäckig etwas Asche festhält.

Das Dioxyperylen löst sich wenig in Alkohol, kaltem Aceton und Eisessig, besser in heißem Eisessig, Chloroform, Benzol, sehr gut in Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Eisessig sind gelbbraun gefärbt und fluoreszieren intensiv grün. Die Farbe der Lösungen in Benzol, Nitrobenzol und Chloroform ist grün. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunvioletter Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.1582 g gaben 0.494 g CO₂ und 0.0692 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₂O₂ 84.48 % C, 4.26 % H; gef. 85.17 % C, 4.88 % H.

¹ Monatshefte für Chemie, 40, 407 (1919).

² Ber., 17, 2454 (1884).

1, 12-Dibenzoyldioxyperylene.

1, 12-Dioxyperylene wurde in verdünnter Lauge unter Zusatz von Natriumhydrosulfit gelöst, die filtrierte Lösung durch feste Natronlauge stärker alkalisch gemacht und dann unter Kühlung mit Wasser mit einem Überschuß an Benzoylchlorid geschüttelt. Das in braunen Flocken abgeschiedene Benzoat wurde abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Es ist in Benzol, Toluol, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte, in Alkohol und Eisessig erst in der Hitze mit gelbroter Farbe und grünlicher Fluoreszenz löslich.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzigg-violett gefärbt. In Lauge ist das Benzoat auch in der Wärme nicht löslich.

Aus ihren Lösungen in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln fällt die Benzoylverbindung immer in braungelben amorphen Flocken aus. Nur aus Aceton wird sie durch Zusatz von Alkohol mikrokristallin abgeschieden. Zur Analyse wurde die Substanz auf diesem Wege gereinigt und dann bei 110° getrocknet. Die mehrmals aus Aceton mit Alkohol umgefällte Verbindung zersetzte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 224°.

0.0746 g Substanz gaben 0.2268 g CO₂ und 0.0289 g H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₀O₄ 82.90 % C, 4.09 % H; gef. 82.94 % C, 4.33 % H.

Perylen (III)

wird aus dem 1, 12-Dioxyperylene durch Zinkstaubdestillation gewonnen. Zur Reinigung kristallisiert man das Destillat am besten ein- bis zweimal aus Toluol um.

Der auf diesem Wege gewonnene Kohlenwasserstoff stimmt in allen Eigenschaften mit dem Perylen¹ überein.

4.350 mg Substanz gaben 15.215 mg CO₂ und 1.960 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₂ 95.20 % C, 4.80 % H; Gef. 95.42 % C, 5.04 % H.

¹ Scholl, Seer und Weitzenböck, a. a. O.

Das Schmelzpunktröhrchen als Reagensglas

Von

August Fuchs

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule
in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

A. Allgemeiner Teil.

Die vorliegende kleine Abhandlung betrifft die Ausarbeitung von Methoden, die es gestatten, in einem und demselben Schmelzpunktröhrchen mit einer kleinen Menge eines (organischen) Stoffes eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen mit dazwischen vorgenommener Reinigung auszuführen. Man kann auf solche Weise die Reinigung unter Beobachtung weitestgehender Materialökonomie oft so lange fortsetzen, bis der konstante Schmelzpunkt erreicht ist. Liegt dann die (höchstwahrscheinlich) reine Substanz vor, so ist mit ihr noch eine Mischprobe ausführbar.¹ In vielen Fällen kann man die Substanz auch im Schmelzpunktröhrchen darstellen oder mit einer gegebenen Verbindung daselbst anderweitige chemische Umwandlungen vornehmen.

Die Arbeit, welche eine Fortsetzung der Versuche im »ausgezogenen Röhrchen«² bildet, wurde auf Veranlassung von Prof. F. Emich ausgeführt.

a) Umkrystallisieren aus heißen Lösungsmitteln.

Die Substanz, mit der schon die Schmelzpunktsbestimmung durchgeführt worden ist, wird nach und nach mit Hilfe einer

¹ Natürlich wäre unter Umständen auch eine quant. Mikroanalyse möglich, doch sind solche Versuche noch nicht gemacht worden.

² F. Emich, Methoden der Mikrochemie, p. 77, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden. Abt. 1, Teil 3; oder Z. f. analyt. Chem., 54, 493 (1915).

Mikropipette (siehe unten) mit dem Lösungsmittel versetzt und erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Zur Beschleunigung rührt man mit einem Glas- oder Platinrührer;¹ letzterer hat dem Glasrührer gegenüber natürlich den Vorteil der dauernden Benützbarkeit. Als Glasrührer werden Glasfäden von 0.3 bis 0.4 mm Durchmesser verwendet, die man am Ende zu einem kleinen, seitlich angelegten Kügelchen zusammenschmilzt.

Das Erwärmen geschieht am besten durch Eintauchen der Kapillare in ein Bad von entsprechender Temperatur. Bei einiger Übung kann man das Röhrchen auch über einem Mikrolämmchen frei erhitzen. Ist vollkommene Lösung eingetreten, so läßt man eventuell unter Rühren abkühlen, um das Krystallisieren zu beschleunigen oder Unterkühlung zu vermeiden. Die Krystalle zentrifugiert man ab und entfernt die Mutterlauge möglichst vollkommen mittels einer Mikropipette, d. h. einer Glaskapillare von zirka 0.2 mm Lumen.²

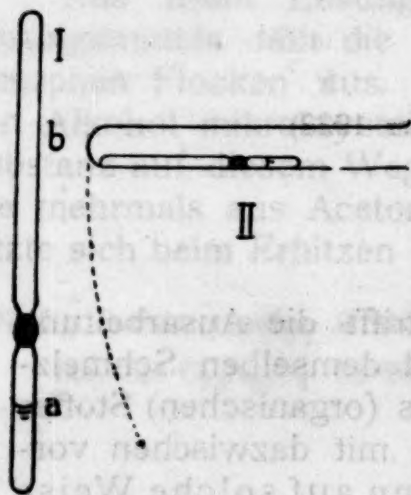


Fig. 1.

Schwerlösliche Substanzen werden im zugeschmolzenen Röhrchen ($1\frac{1}{2}$ mm Lumen) umkrystallisiert.³ Dazu muß natürlich vom Anfang an ein längeres Röhrchen genommen werden, da ja jedesmal einige Millimeter verloren gehen. In manchen Fällen wird man die heiße Lösung vor dem Krystallisieren filtrieren müssen. Dies ist unter Anwendung eines Asbestfilters leicht möglich. Man verjüngt zu diesem Zwecke, nachdem genügend Lösungsmittel zugegeben ist, das Röhrchen oberhalb der Lösung a und gibt oberhalb die Verjüngungsstelle einen kleinen Pfropfen ausgeglühter Asbestwolle. Über diesem wird das Röhrchen wieder verjüngt und schließlich am anderen Ende auch zugeschmolzen (Fig. 1). Die heiße Lösung wird nun entweder durch Zentrifugieren in einem heißen Flüssigkeitsbad filtriert oder durch Erhitzen über einem Mikrobrenner. Dazu legt man das Röhrchen mit dem Teil a nach außen in eine Epruvette (Fig. 1, II) und erhitzt den Teil mit der Lösung in horizontaler Lage. Die Lösung kommt dadurch zum Sieden und die Dämpfe drücken sie durch das Filter. Um zu verhindern, daß sie wieder in den Teil a zurücksteigt, führt man mit der noch heißen Proberöhre in freier Hand eine rasche Schleuderbewegung aus (vgl. den Pfeil in II), wodurch die Lösung definitiv in den Teil b des Röhrchens gebracht wird. Diese zweite Arbeitsweise hat den Vorzug, daß sie viel schneller zum Ziele führt, als das Zentrifugieren; sie empfiehlt sich besonders bei schwerlöslichen

¹ F. Emich, a. a. O., p. 76.

² F. Emich, a. a. O., siehe Fig. p. 78.

³ Vgl. Baeyer, A. 202, 71 (1880).

Substanzen. Nach dem Filtrieren wird der Teil *a* über dem Asbestpfropfen abgenommen.

Ich verarbeitete auf diese Art 13 Substanzen und konnte 2 bis 3 mg bis zu 10 mal mit dazwischenliegenden Schmelzpunktsbestimmungen umkrystallisieren. Ungünstig sind die Fälle, in denen die Substanz in der Hitze nur wenig leichter löslich ist, als in der Kälte. Da gelang das Umkrystallisieren nur 4- bis 5 mal.

Beispiele: 3 mg Dicyandiamid konnten bei einer Reihe von Versuchen sowohl aus heißem Wasser, als auch aus Alkohol durchschnittlich 7 mal im offenen Röhrchen umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt blieb konstant auf 203°. ¹

2 bis 3 mg Diphenyl wurden aus Benzol im offenen Röhrchen bis zu 4 mal umkrystallisiert. Hier ist besonders darauf zu achten, daß die Substanz auch im kalten Zustand ziemlich löslich ist. Schmelzpunkt konstant 71°.

2 bis 3 mg Anthrachinon konnten bis zu 10 mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt konstant 271°.

Als schwerer lösliche Verbindungen wurden Acetanilid und Anthracen angewandt. 2 bis 3 mg Anthracen konnten bis zu 10 mal aus heißem Benzol im zugeschmolzenen Röhrchen umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt konstant 213°.

Acetanilid wurde bis zu 8 mal aus Wasser im zugeschmolzenen Röhrchen umkrystallisiert. Schmelzpunkt konstant 114°.

b) Krystallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels.

Das Verdunsten kann bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln in der offenen Kapillare durch einfaches Stehenlassen im Exsikkator vorgenommen werden, doch dauert der Vorgang ziemlich lange, z. B. 2 bis 3 Stunden bei einer Lösung von Diphenyl (in Petroläther). Um ihn zu beschleunigen, kann man mit einer feinen Kapillare einem Strom trockener Luft auf die im Schmelzpunktsröhrchen erwärmte Lösung blasen. Das Abdunsten dauert so zwar nur 5 bis 10 Minuten, man wird diese Methode aber trotzdem nicht gerne anwenden, wenn sich an Stelle wohl ausgebildeter Krystalle warzenartige Massen bilden. Der Erfolg bessert sich, wenn man statt der Kapillaren winzige Kölbchen anwendet, die man aus jenen durch Anblasen eines Kügelchens von 7 bis 10 mm Durchmesser herstellt. Diese Kügelchen haben aber den Nachteil, daß sie mit einigen Milligramm Substanz keine so exakten Schmelzpunktsbestimmungen gestatten. Es ist in diesem Falle zwar wohl das Sintern, kaum aber das klare Schmelzen zu beobachten. Danach empfiehlt sich das Verdunsten in der Kapillare namentlich dann, wenn man vom Lösungsmittel zuviel genommen hat; ist die Lösung dann genügend eingengt, so verfährt man wie unter *a* angegeben.

Das Aufblasen von Luft bei gleichzeitiger Erwärmung wird in dem bei der Trocknung genauer besprochenen Apparat vorgenommen.

c) Ausfällen von Krystallen durch Veränderung des Lösungsmittels.

Im Schmelzpunktsröhrchen wird zu der klaren Lösung in der Wärme mit einer Mikropipette so lange die Fällungsflüssigkeit allmählich zugesetzt, bis eine Trübung eintritt, dann wird der Röhrcheninhalt abkühlen gelassen. Nach jedem Zufließenlassen wird gut aufgerührt, um die Flüssigkeiten zu mischen.

¹ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Das Verfahren konnte z. B. bei Benzolsulfamid leicht bis zu 8mal hintereinander durchgeführt werden. Als Lösungsmittel diene in diesem Falle heißer Alkohol und als Fällungsflüssigkeit Wasser. Der Schmelzpunkt blieb konstant auf 155° . Ebenso konnte Diphenyl, das in Alkohol bei 60 bis 65° gelöst und mit warmem Wasser gefällt wurde, bis zu 8mal umkrystallisiert werden, wobei sich der Schmelzpunkt immer auf 70° erhielt.

d) Chemische Umsetzungen

zum Zwecke der Reinigung werden natürlich je nach dem speziellen Fall sehr verschiedene Behandlungen erfordern. Beispielsweise habe ich 3 mg Benzilsäure, Schmelzpunkt 149° , im Röhrchen mittels Lauge ins Kaliumsalz verwandelt und dieses nach Filtrieren der Lösung und Umkrystallisieren wieder durch Salzsäure zersetzt. Schmelzpunkt 149° .

e) Das Waschen und Trocknen.

Um die Krystalle möglichst vollständig von der Mutterlauge zu trennen, müssen sie in der Regel gewaschen werden. Man

setzt zu diesem Zweck mit der Pipette etwas Lösungsmittel zu, rührt die Krystalle rasch auf, zentrifugiert und saugt die Flüssigkeit mittels einer feinen Kapillare ab. Ein 1- bis 2maliges Waschen gibt in den meisten Fällen den gewünschten Erfolg.

Eine Entfärbung oder Entfernung von Harzen kann mittels Tierkohle im Schmelzpunktröhrchen durchgeführt werden, die mittelst des Rührers in der Lösung gut verteilt wird. Dann wird, wie früher angegeben, heiß filtriert und zur Krystallisation gebracht.

Zum Trocknen der Krystalle im Luftstrom dient folgender einfacher Apparat (Fig. 2): Die Luft geht zuerst durch eine kleine Waschflasche *a*, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Von da weiter durch das Filter *b* aus Glaswolle und durch eine Kapillare von 0.3 mm Lumen, welche im Schmelzpunktröhrchen knapp oberhalb der Krystalle endet. Das Röhrchen ist mit einem Gummiring *c* am Thermometer befestigt; *d* ist eine etwa 12 cm lange Eprouvette, auf deren Boden sich etwas Asbest befindet. Sie ist mittels eines Wattabäuschchens

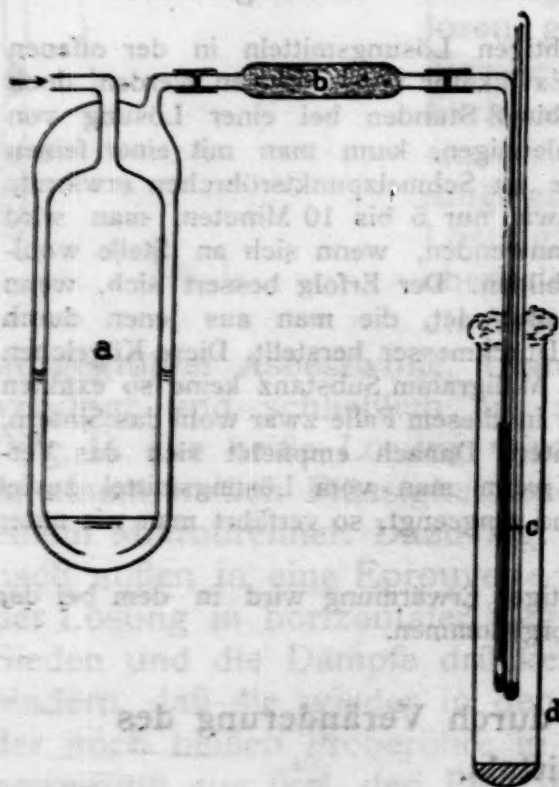


Fig. 2.

sondere weit au lassen b
2
3
4
5

verschlossen und bildet ein Luftbad, das mittels eines Mikrobrenners geheizt werden kann.¹ Das Trocknen dauert 5 bis 15 Minuten.

Über das Konzentrieren von Lösungen vgl. früher unter *b*.

f) Das Sublimieren.²

Das Schmelzpunktsröhrchen wird bis 1 *cm* über der Substanz in ein Flüssigkeitsbad von entsprechender Temperatur eingebaut; um zu verhindern, daß der aus dem Bad ragende Teil des Röhrchens sich erwärmt, umwickelt man ihn mit einem Streifen feuchten Filterpapiers. Wesentlich ist, daß die zu sublimierende Substanz nicht bis zu ihrem Siedepunkt erwärmt werde, da sie sonst als Ganzes durch ihren Dampf in die Höhe getrieben und, alle Verunreinigungen mitnehmend, in dem umwickelten Teil des Röhrchens erstarrt. Ist das Sublimieren beendet, so wird der untere Teil des Röhrchens abgeschnitten und nach eventueller Reinigung (mittels eines mit Lösungsmittel befeuchteten Wattapfropfens) wieder zugeschmolzen. Natürlich kann auch unter vermindertem Druck sublimiert werden. Statt des Flüssigkeitsbades ist, wie ich später fand, der von H. Thiele³ angegebene Block besonders geeignet.

B. Besonderer Teil.

a) Beispiele für die Reinigung unreiner Substanzen.

Es wurde eine Reihe von künstlich verunreinigten Substanzen durchgearbeitet. Zur Massenbestimmung diente die vereinfachte Salvioniwage,⁴ beziehungsweise eine in Kubikmillimeter geteilte Kapillare. Es braucht wohl nicht nochmals betont zu werden, daß jeder Versuch in einem und demselben Schmelzpunktsröhrchen durchgeführt wurde. Vgl. die umstehende Tabelle.

Reinigung von 35prozentigem Rohanthracen (nach O. Zeidler⁵). 10 *mg* Rohanthracen (35prozentig) wurden mit Essigäther aufgeschwemmt und im zugeschmolzenen Röhrchen eine Stunde auf 50 bis 60° erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wurde die braune Lösung abgesaugt und 3mal mit Essigäther und 1mal mit Alkohol gewaschen. Ich versetzte dann die heiße Eisessiglösung mit etwas Tierkohle, filtrierte, saugte die Mutterlauge ab, wusch 3mal mit Alkohol und trocknete. Schmelzpunkt konstant 214°.

¹ Natürlich kann auch der Schmelzpunktsapparat benutzt werden. Der besondere Trockenapparat empfiehlt sich aber, wenn Trocken- und Schmelztemperatur weit auseinanderliegen, da man dann das Schmelzpunktsbad nicht abkühlen zu lassen braucht.

² Vgl. F. Rathgen, Cöthener Chem.-Ztg. 45, 1101 (1921).

³ Z. ang. Ch., 15, 780 (1902). Mein Block hatte die Größe 3×2×2 *cm*.

⁴ F. Emich, Methoden der Mikrochemie, p. 251.

⁵ A., 191, 288 (1878).

Substanz	Anfangsgewicht	Art der Reinigung	Reihe der Schmelzpunkte	Zeitaufwand (Stunden)
Diphenyl mit 100% Triphenylmethan	3 mg	Umkristallisieren aus heißem Alkohol, aus heißem Benzol und aus heißem Alkohol mit Fällung durch Wasser, Waschen mit kaltem Alkohol	65°, 66°, 61°, 69°, 70°, 70°, 70°	1 1/2
Diphenyl mit 20% Triphenylmethan	3 mg	1 mal aus heißem Petroläther, 3 mal aus heißem Alkohol umkristallisieren, Waschen mit kaltem Alkohol	62°, 65°, 67°, 68°, 70°	2
Diphenyl mit 100% Paraffin	3 mg	2 mal Umkristallisieren aus heißem Petroläther und aus heißem Alkohol, Waschen mit kaltem Alkohol	68°, 69°, 69°, 70°, 70°, 70°	1
Diphenyl mit 30% Paraffin	3 mg	Umkristallisieren aus heißem Petroläther, Waschen mit Alkohol	66°, 68°, 68·5°, 69·5°, 70°, 70°	2
Hydrochinon 2 mit 20% Resorcin	3 mg	Umkristallisieren aus heißem und Waschen mit kaltem Wasser	159°, 163°, 167·5°, 168°, 168°, 168°	2
Hydrochinon mit 40% Resorcin	4 mg	6 mal Umkristallisieren aus heißem Wasser	143°, 158°, 163°, 165°, 166°, 166·5°, 168°	3 1/2

Hydrochinon mit 20% Brenz-	3 mg	4 mal Umkristallisieren aus heißem Wasser, getrocknet	148° auf 168°	1 1/2 bis 2
----------------------------	------	---	---------------	-------------

Hydrochinon mit 20% Brenz- katechin und 10% Resorcin	3 mg	4 mal Umkrystallisieren aus heißem Wasser, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, 2 mal mit Benzol gewaschen, getrocknet	148° auf 168°	1 1/2 bis 2
Anthrachinon mit 30% Anthracen	3 mg	1 mal aus heißem Benzol, 3 mal aus Nitro- benzol umkrystallisiert, mit Benzol gewaschen	248°, 263°, 267°, 269°, 271°	2
Kaffein mit 50% Methylharnstoff	3 mg	3 mal aus heißem Wasser umkrystallisiert	175°, 208°, 223°, 233°	1 3/4
Dinitrobenzol mit 10% Dinitrotoluol	4 mg	6 mal Umkrystallisieren aus heißem und Waschen mit kaltem Alkohol	83°, 85°, 86.5°, 87°, 88°, 89°, 90°	2 1/2
Dinitrotoluol mit 10% Dinitrobenzol	4 mg	Umkrystallisieren aus heißem und Waschen mit kaltem Alkohol	67°, 67.5°, 68°, 69°, 69°, 70°, 70°	1 1/2
Acetanilid mit 30% Acettoluid	3 mg	2 mal aus heißem Benzol umkrystallisiert, Waschen mit kaltem Benzol, 3 mal aus heißem Wasser, umkrystallisiert	108° auf 115°	2 1/2

1 Auf Krystallbenzol zurückzuführen.

2 Bei Hydrochinon mußte mit Quarzglas Kapillaren gearbeitet werden. Im gewöhnlichen Röhrchen färbte es sich infolge der vorhandenen Alkalispuren braun und der Schmelzpunkt wurde unscharf.

b) Darstellung von organischen Verbindungen im Schmelzpunktsröhrchen.

m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol.¹ 2 mg Nitrobenzol mit der zweifachen Gewichtsmenge einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Röhrchen einige Minuten auf 180° erhitzt. Nach Öffnen mit Wasser verdünnt und gut gewaschen, getrocknet. Schmelzpunkt 82°; 2 mal umkrystallisiert aus heißem und gewaschen mit kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 90·5°, Mischprobe (»M.P.«) 90·5°.

Thiocarbanilid.² 2 mg Anilin mit gleichen Raumteilen Alkohol und Schwefelkohlenstoff 2 Stunden im zugeschmolzenen Röhrchen auf 100° erhitzt. Nach Öffnen Abdunsten von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser, Trocknen. Schmelzpunkt 145°. Filtrieren der heißen alkoholischen Lösung und 2 maliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol. Schmelzpunkt 152°, M.P. 152°.

Benzolsulfamid. 3 mg Benzolsulfochlorid mit 3 mg Ammoncarbonat bei 100° gut verrührt, falls Reaktionsgemisch stieg, kurz zentrifugiert, nach 15 Minuten Reaktion beendet; Waschen mit Wasser, Trocknen, Schmelzpunkt 146°. Lösen in heißem Alkohol, heißes Wasser zusetzen bis zur Trübung, Auskrystallisieren lassen, Schmelzpunkt 153°.³

Acetanilid. 3 mg Eisessig und 2 mg Anilin im geschlossenen Röhrchen eine halbe Stunde auf 150° erhitzt. Nach Öffnen durch Wasser zum Krystallisieren gebracht. Mit Wasser gewaschen, getrocknet; Schmelzpunkt 108°. Nach 2 maligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol. Schmelzpunkt 114°, M.P. 114°.

m-Brombenzoesäure. 8 mg Benzoesäure mit entsprechender Menge Wasser und Brom im zugeschmolzenen Röhrchen, 6 Stunden auf 160° erhitzt. Reaktionsprodukt in Natronlauge gelöst und aus der Lösung mit Salzsäure abgeschieden. Waschen mit Wasser. Schmelzpunkt 149°. Nach 2 maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser Schmelzpunkt konstant 154° statt 155°.

Benzoin. 3 mg Benzaldehyd mit der doppelten Menge 50prozentigem Alkohol und etwa 0·3 mg Cyankalium im zugeschmolzenen Röhrchen 20 Minuten auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten Mutterlauge abgesaugt; mehrmals mit Alkohol gewaschen, Schmelzpunkt 126°, 3 mal umkrystallisiert aus heißem und gewaschen mit kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 136°, M.P. 136°.

Oxydation von Benzoin zu Benzil. 2 mg Benzoin mit der doppelten Menge Salpetersäure (1·41) im zugeschmolzenen Röhrchen eine Stunde auf 100° erhitzt; durch Wasserzusatz zum Krystallisieren gebracht, mit Wasser und Alkohol gewaschen, Schmelzpunkt 84°. 2 mal umkrystallisiert aus heißem und gewaschen mit kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 95° statt 95°.

Benzilsäure. Versetzen von Benzil mit der gleichen Menge Ätzkali und etwas Wasser. Nach Auflösen des Ätzkalis Zugabe einer dem Wasser gleichen Menge Alkohol. Erhitzen des zugeschmolzenen Röhrchens 10 Minuten auf 100°; Lösung, Dunkelfärbung. Nach dem Öffnen Rühren und Kühlen durch Aufspritzen von Äthylchlorid⁴ zur Beschleunigung und Vervollständigung der Krystallisation; nach Absaugen der Mutterlauge Waschen mit Alkohol bei gleichzeitiger Kühlung mit Äthylchlorid. Lösen der Krystalle in heißem Wasser und Ausfällen der Benzilsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Waschen mit Wasser, Trocknen; Schmelzpunkt 141°. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser Schmelzpunkt 149° statt 150°.

¹ J. S. Muspratt und A. W. Hofmann, A., 57, 214 (1846).

² Wo keine weiteren Angaben gemacht werden, wurde nach Emil Fischer, »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate« gearbeitet.

³ 147 bis 148°, A. 159, 11; 149°, A. 141, 374; 150°, B. 24, 3695; 156°, A. 221, 206.

⁴ F. Emich, Methoden der Mikrochemie, p. 89.

Zimtsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen 4 *mg* Bittermandelöl, 6 *mg* Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 Stunden auf 180° erhitzt. Reaktionsgemisch mit Wasser ausgewaschen. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser und Trocknen Schmelzpunkt 127°. Umkrystallisieren aus Ligroin und 2mal aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 133° statt 132°.

Anthrachinon. Im zugeschmolzenen Röhrchen 4 *mg* Anthracen mit Eisessig und Chromsäure eine Viertelstunde auf 150° erhitzt. Nach Erkalten mit Wasser versetzt, gut mit Wasser, Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen. Schmelzpunkt 271°, M.P. 271°.

Hippursäure.¹ 2 *mg* Glycocoll mit 3 *mg* Benzoessäureanhydrid bis zur Rotfärbung erhitzt, in heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von Tierkohle filtriert. Nach Waschen mit Alkohol und Petroläther Schmelzpunkt 186°. Aus Wasser umkrystallisiert, mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Schmelzpunkt 186°, M.P. 186°.

Verseifung von Benzonitril. Benzonitril mit Schwefelsäure (1·3) durch 5 Minuten auf 210° erhitzt. Nach Erkalten mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 115°. Nach Filtrieren der heißen Benzollösung Schmelzpunkt 121°, M.P. 121°. Zum Versuch genügt 1 *mg* Benzonitril.

Pikrinsäure-Naphtalin.² 3 *mg* Naphtalin in alkoholischer Lösung mit Überschuß einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung in der Wärme versetzt. Beim Erkalten gelbe Nadeln; Umkrystallisieren aus 95%₀, Waschen mit 50 prozentigem Alkohol, Schmelzpunkt 147° statt 149°.

Zinkstaubdestillationen. Ein nicht zu leicht schmelzbares Glasrohr (Fig. 3) von 0·5 *cm* innerer Weite wird zu einer Kapillare ausgezogen, wie man sie zu Schmelzpunktsbestimmungen benützt, dann im Abstand von 1·5 *cm* bei *a* verjüngt, nachdem ein Pfropfen von ausgeglühter Asbestwolle *b* eingeführt worden ist. Dann

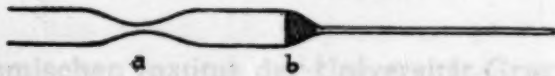


Fig. 3.

füllt man eine 1 *cm* lange Schichte von Zinkstaub allein und eine 0·5 *cm* lange Schichte Zinkstaub und Substanz ein. Das Röhrchen wird nun bei *a* zugeschmolzen, aber der Ansatz daran gelassen, um das Rohr damit einspannen zu können. Mit einer kleinen Flamme wird hierauf zuerst die reine Zinkstaubschichte und dann die Mischung bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Das Produkt sublimiert in die Kapillare. Zum Schlusse wird die Kapillare abgeschnitten, am dünnen Ende zugeschmolzen und wie in jedem Schmelzpunktsröhrchen weitergearbeitet.

Versuch mit 5 *mg* Anthrachinon. Erster Schmelzpunkt 207°, nach 2maligem Umkrystallisieren aus heißem Nitrobenzol und Waschen mit Benzol konstant 214°.

Versuch mit 3 *mg* β -Naphtol. Erster Schmelzpunkt 78°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol konstant 80°. —

Es ist geplant, auf solche Art den Nachweis von Substanzen zu versuchen, die arm an kennzeichnenden Reaktionen sind.

¹ Curtius, B., 17, 1663 (1884).

² Hepp, A., 215, 379 (1882).

1 J. S. Muspratt und A. W. Hofmann, A. 57, 314 (1846).
2 Wo keine weiteren Angaben gemacht werden, wurde nach Fieser's Anweisung zur Darstellung organischer Präparate gearbeitet.
3 147 bis 148°, A. 139, 11; 149°, A. 131, 374; 150°, B. 21, 3; 155°, A. 221, 206.
4 F. Smith, Methoden der Mikrochemie, p. 88.

Zur

Die ki Acetar

Ro

Aus dem

Da
der Unte
säureanl

worden
dem sch
Acetamid
beider S
und 2 M

Na

tief und
 von Koh
 durch e
 mußte,
 ein Tolu
 Oswald

1 S
Chemiel

10

Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden

II. Mitteilung

Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid, mittels phasentheoretischer Methoden

Von

Robert Kremann, Alfred Zoff und Victor Oswald

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Das Prinzip der Untersuchung war das gleiche, wie es bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid durch R. Kremann und M. Wenzing¹ angewendet worden war. Zunächst wurde die analytische Kurve festgelegt, die dem schrittweisen Ersatz von je 0.1 (beziehungsweise 0.05) Mol Acetamid und Essigsäureanhydrid in der äquimolekularen Mischung beider Stoffe, durch die äquivalente Menge von 1 Mol Acetonitril und 2 Mol Essigsäure, entsprach.

Naturgemäß liegt hier, im besonderen im mittleren Konzentrationsgebiete, die Temperatur der primären Krystallisation ziemlich tief und konnte dieselbe nur unter Zuhilfenahme einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther, die aus technischen Gründen fallweise durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kältebad ersetzt werden mußte, erzielt werden. Zur Temperaturablesung verwendeten wir ein Toluolthermometer. Die analytische Kurve wurde sowohl mit Oswald als mit Zoff untersucht.

¹ Siehe I. Mitteilung. Monatshefte für Chemie, 38, 445, 1917.

Tabelle I.

Analytische Kurve des Systems Acetamid — Essigsäureanhydrid,
Acetonitril + 2 Essigsäure.

Molbruch: 1 Acetamid + 1 Essigsäure- anhydrid (1-x)	Molbruch: 1 Aceto- nitril + 2 Essigsäure x	Temperatur der primären Krystallisation	
		a) Versuche mit Zoff	b) Versuche mit Oswald
1.0	0.0	50.0°	50.0°
0.9	0.1	38.1	37
0.8	0.2	19.0	18
0.7	0.3	-11.0	-14
0.65	0.35	-18.5	—
0.6	0.4	-20.0	-19
0.55	0.45	-23.0	—
0.5	0.5	-25.0	-23.5
0.45	0.55	-27.5	—
0.4	0.6	-25.0	-26.5
0.3	0.7	-16.0	-14
0.2	0.8	-7.5	-6
0.1	0.9	-2.0	-1
0.0	1.0	+1.5	+2.5

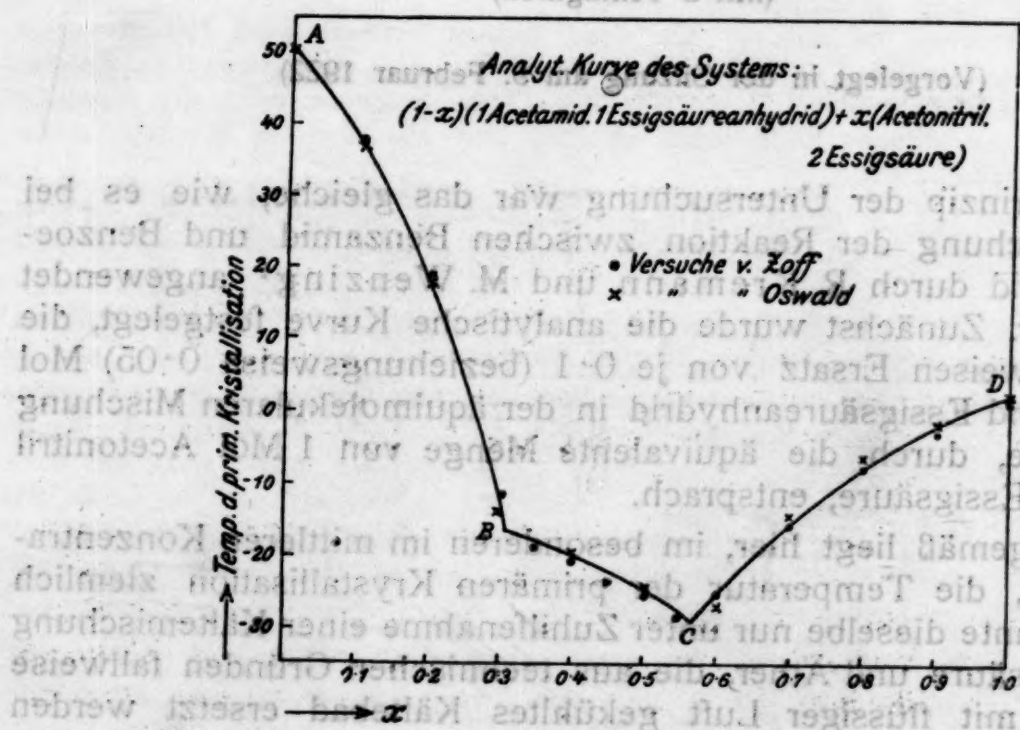


Fig. 1.

Die zur Konstruktion der in Fig. 1 graphisch dargestellten
analytischen Kurve verwendeten Versuchsdaten sind in Tabelle I
wiedergegeben. Die Versuchsdaten mit Oswald (mit x eingezeichnet)

und mit Zoff (mit • eingezeichnet) stimmen untereinander gut überein. Wie man aus Fig. 1 sieht, besteht die analytische Kurve nicht aus zwei, sondern aus drei Schmelzlinien, die Schnittlinien der Schmelzflächen von drei verschiedenen Bodenkörpern im quaternären System entsprechen.

Es ist ganz klar, daß in Fig. 1 die Schmelzlinie *AB* primärer Abscheidung von Acetamid, die Schmelzlinie *CD* primärer Abscheidung von Essigsäure entspricht. Längs *BC* kann sich primär aber keinesfalls eine der beiden anderen Komponenten des quaternären Systems Acetonitril, beziehungsweise Essigsäureanhydrid abscheiden, da die Temperatur der primären Krystallisation dieser beiden Stoffe tiefer liegt als den Temperaturen des Astes *BC* entspricht.

Es muß sich also um die primäre Abscheidung irgend einer Doppelverbindung der Komponenten des behandelten Vierstoffsystems handeln.

Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, zunächst das binäre Zustandsdiagramm Acetamid—Essigsäureanhydrid und, als in diesem System nur ein einfaches Eutektikum und das Fehlen einer Verbindung im festen Zustande festgestellt werden konnte, das binäre Zustandsdiagramm Acetamid—Essigsäure aufzunehmen. Über die einschlägigen Versuche soll an anderer Stelle berichtet werden. Es soll hier nur erwähnt werden, daß in letztem System das Auftreten einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten beobachtet wurde, so daß man schließen kann, daß längs des Astes *BC* der analytischen Kurve die Verbindung 1 Acetamid + 1 Essigsäure als Bodenkörper vorliegt.

Bei der kinetischen Verfolgung der Reaktion zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid bei 98°, die, wie von vornherein zu vermuten ist, zur Bildung von Acetonitril und 2 Mol Essigsäure führt, haben wir wegen des höheren Dampfdruckes von Acetonitril die Reaktion ausschließlich in geschlossenen Gefäßen (in Bömbchen) untersucht. Diese waren so bemessen, daß der Dampfraum in allen Fällen das Zwei- bis Dreifache des Reaktionsraumes ausmachte. Unsere Versuchsergebnisse bei 98° sind in den Tabellen II und III wiedergegeben, und in Fig. 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die Werte mit Oswald sind in Fig. 2 mit x, die mit Zoff mit • eingetragen und durch eine ausgezogene Kurve verbunden.

Wie man sieht, passen sich beide Versuchsreihen der gleichen Reaktionsbahn gut an, stimmen also untereinander gut überein.

Ferner sieht man eine ganz auffallende Übereinstimmung dieser Reaktionsbahn mit der analytischen Kurve. Auch diese Zeitkurve durchläuft drei, verschiedenen Bodenkörpern entsprechende Teilstrecken, die in der Temperaturlage mit den drei Ästen der analytischen Kurve vollkommen übereinstimmen. Man sieht also, daß während der Reaktion es in erheblichem Maße zur Bildung des Anlagerungsproduktes 1 Acetamid + 1 Essigsäure kommt, das sich innerhalb eines bestimmten, durch die analytische Kurve festgelegten Konzentrationsgebietes im festen Zustande abscheidet.

Tabellen II und III.
Kinetische Verfolgung der Reaktion Acetamid-Essigsäureanhydrid.

a) Versuche mit Zoff.

1 Acetamid + 1 Essigsäureanhydrid bei 98° im geschlossenen Gefäß.

Zeit in Stunden	Temperatur der primären Krystallisation	mol. Umsatz $\times 1$
0h 00m	50°	0
0 10	44	0·05
0 35	22·5	0·175
1 10	5·2	0·24
2 10	—17	0·31
3 45	—20·5	0·41
4 20	—22·5	0·46
6 30	—28	0·535
8 40	—22	0·63
16 00	—10·8	0·75
= ∞	—5·5	0·88

1 Aus der Figur 2 interpoliert.

b) Versuche mit Oswald.

Zeit (in Stunden).....	0	2	4	6	13	30	50	∞
Temperatur der primären Krystallisation.....	50	—16	—19	—26	—11·5	—5	—5	—5°

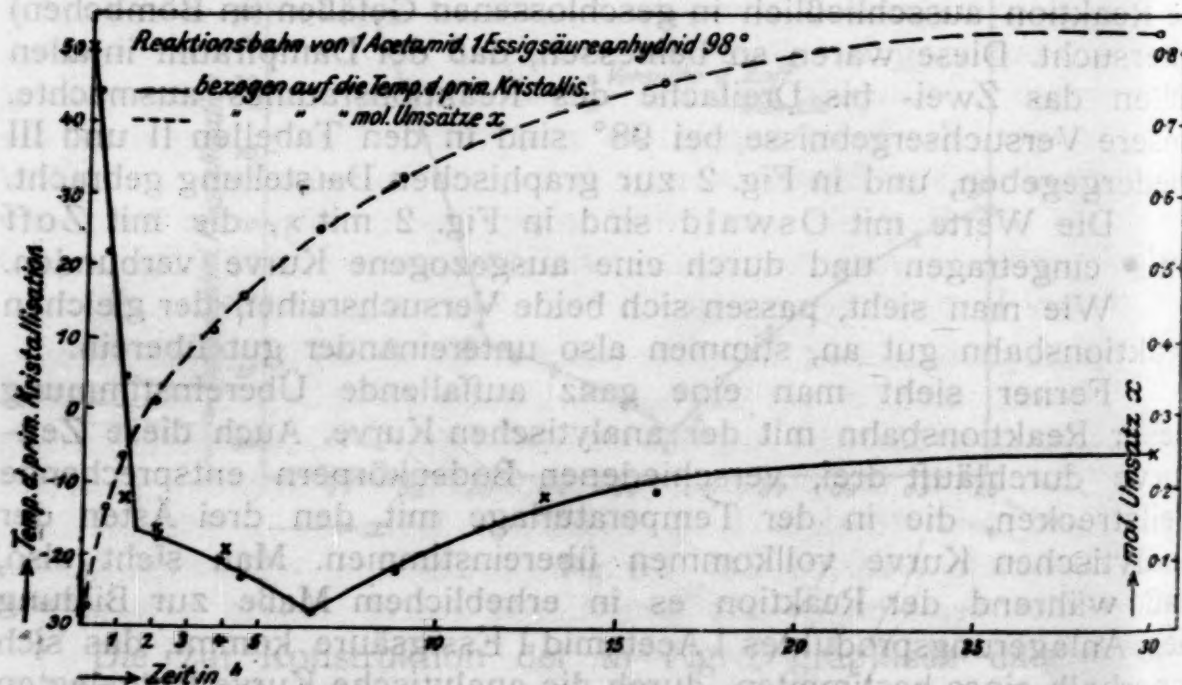


Fig. 2.

Aus dem erörterten Verlaufe der in Fig. 2 dargestellten Reaktionsbahn kann man also schließen, daß die Reaktion von Acetamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich im Sinne der Acetonitrilbildung verläuft und im weiteren mittels der obigen analytischen Kurve die molekularen Umsätze x (dritte Spalte der Tabellen II und III) zu verschiedenen Zeiten ermitteln. Die diesbezügliche Reaktionsbahn ist in Fig. 2 durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben. Man sieht ferner, daß die Reaktion der Acetonitrilbildung nicht vollständig verläuft, sondern zu einem Gleichgewichtszustand führt, dem ein Umsatz von 83% entspricht, indem von einer Erhitzungsdauer von 30 Stunden bei 98° an, auch bei längerer Erhitzungsdauer die Temperatur der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches sich nicht weiter verändert und konstant -5.0° beträgt.

Es gelang uns auch, das Gleichgewicht von der anderen Seite her zu erreichen. Eine Mischung von 1 Mol Acetamid und 2 Mol Essigsäure, die nach obigem bei einer Temperatur von $+2.5^\circ$ primäre Essigsäure abscheidet, zeigte beim mehrstündigen Erhitzen auf 98° ein Abfallen der Temperatur der primären Krystallisation auf -5° , welche sich auch bei längerem Erhitzen nicht mehr änderte, d. h. es wird der gleiche Zustand wie von der anderen Seite her erreicht.

Die korrespondierenden Versuche bei 78° mit Zoff gibt die Tabelle IV wieder. Im Hinblick auf die tiefere Temperatur konnte hier die Reaktion für nicht allzulange Versuchsdauer auch im Beckmanngefäß untersucht werden. Beide Versuchsreihen stimmen gut überein. In Fig. 3 erscheint die Abhängigkeit der Temperaturen der primären Krystallisation, beziehungsweise die aus dieser mittels der analytischen Kurve abgeleiteten molekularen Umsätze von der Zeitdauer der Reaktion bei 78° graphisch dargestellt.

Die in den Fig. 2 und 3 dargestellten Reaktionsbahnen sollten durch die folgende Geschwindigkeitsgleichung

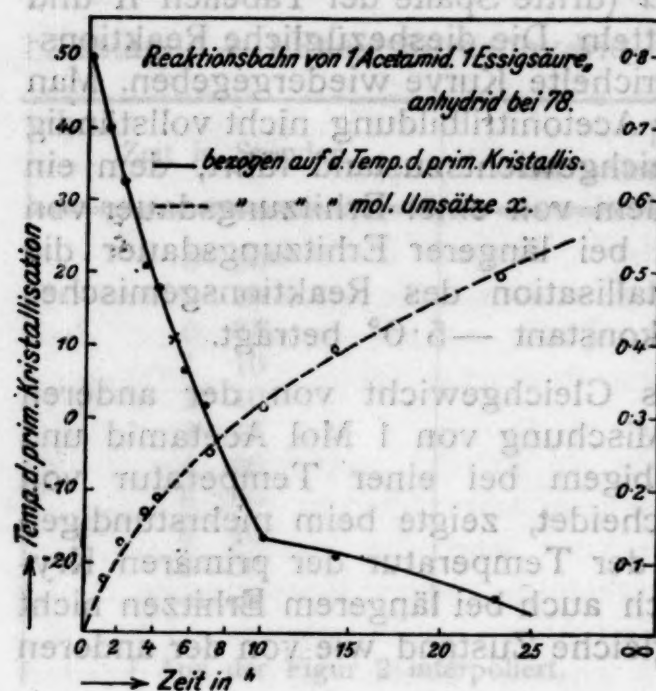
$$\frac{dx}{dt} = K_b \cdot (1-x)^2 - K_z x^3$$

darstellbar sein, da es sich um eine unvollständig verlaufende Reaktion zweier in äquimolekularer Menge vorhandenen Molekulgattungen unter Bildung dreier Moleküle handelt.

Da sich jedoch als Zwischenprodukt die äquimolekulare Verbindung von Acetamid und Essigsäure bildet, das weiterhin Nitril bildet, entspricht obige einfache Gleichung den Tatsachen nicht.

Aus dem Vergleich der Nitrilbildung aus Benzamid und Benzoesäureanhydrid, die praktisch vollkommen verläuft, mit der Nitrilbildung aus Acetamid und Essigsäureanhydrid, die zu einem deutlichen Gleichgewichtszustande führt, darf man schließen, daß Benzoesäureanhydrid das stärkere Anhydrisierungsmittel darstellt. Dies folgt

Tabelle IV.
Kinetische Verfolgung der Reaktion Acetamid-Essigsäureanhydrid,
Acetonitril und 2 Essigsäure bei 78°¹ (Versuch mit Zoff).



Zeit	Temperatur der primären Kristallisation	mol. Um- satz x
0h00m	+50.1°	0
1	+39.9	0.08
2	+33.0	—
2	+33.4	0.13
3 30	+21.0 ²	0.18
4	+18.2	0.105
5 30	+ 7.2	—
6 30	+ 2.0	0.25
10	-16.5	0.32
14	-19	0.40
23	-25	0.50
∞	-8.3	0.87

Fig. 3.

- 1 Versuche im Beckmanngefäß mit +
2 Versuche im geschlossenen Gefäß mit o

auch aus dem Verlauf der Reaktion zwischen Benzoesäureanhydrid—Essigsäure, über den in einer der folgenden Mitteilungen berichtet werden soll.

$$\frac{dx}{dt} = K_1(1-x) - K_2x^2$$

Es ist zu erwarten, daß es sich um eine unvollständig verlaufende Reaktion handelt, da es sich in äquimolekularer Menge vorhandenen Molekülen unter Bildung dreier Moleküle handelt.

Da sich jedoch als Zwischenprodukt die äquimolekulare Verbindung von Acetamid und Essigsäure bildet, das weiterhin Nitrid bildet, entspricht obige einfache Gleichung den Tatsachen nicht.

Aus dem Vergleich der Nitridbildung aus Benzamid und Benzoesäureanhydrid, die praktisch vollkommen verläuft, mit der Bildung aus Acetamid und Essigsäureanhydrid, die zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand führt, darf man schließen, daß Benzoesäureanhydrid das stärkere Anhydridsmittel darstellt. Dies folgt

anhydrid,
off).

mol. Um- satz x
0
0.08
—
0.13
0.18
0.105
—
0.25
0.32
0.40
0.50
0.87

anhydrid
richtet

Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säure- anhydriden und Säureamiden

III. Mitteilung

Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid

Von

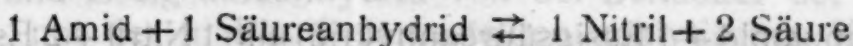
Robert Kremann, Wilhelm Rösler und Wilhelm Penkner

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Mit 12 Textfiguren)

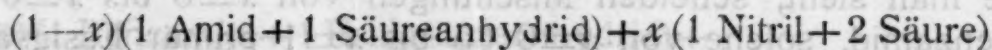
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Die kinetische Verfolgung des Verlaufes der Reaktion zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid durch R. Kremann und M. Wenzing¹, sowie zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid durch R. Kremann, A. Zoff und V. Oswald² haben das Ergebnis gezeitigt, daß diese beiden Reaktionen ausschließlich im Sinne der Nitrilbildung, also nach dem Schema:



verlaufen, Nebenreaktionen praktisch nicht eintreten.

Die Methode der Feststellung dieser Tatsache beruhte darauf, daß bei der zeitlichen Verfolgung der Reaktion in einer äquimolekularen Mischung von Säureamid und Säureanhydrid die gleiche Reihe von Temperaturen der primären Krystallisation, bei Abscheidung der gleichen Bodenkörper durchlaufen wird, wie sie dem quaternären System



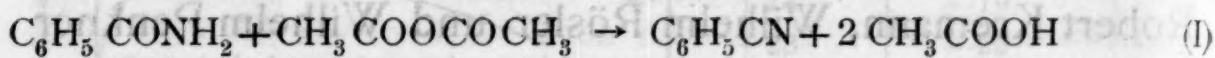
zur Zeit $t = 0$, also wenn praktisch keine Reaktion eingetreten ist, entsprechen.

¹ I. Mitteilung. Monatshefte für Chemie, 38, 445, 1917.

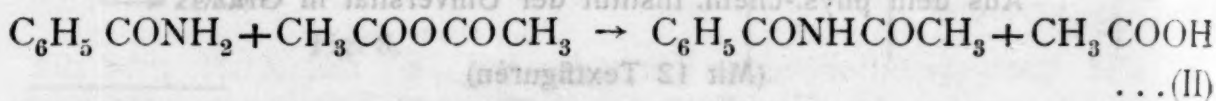
² Siehe II. Mitteilung.

Stellt man die Abhängigkeit der primären Krystallisation von dem Wert x graphisch dar, so erhält man einen t, x Raumschnitt für das quaternäre System, in dem das Verhältnis von Amid:Säureanhydrid, sowie das Verhältnis Nitril:Säure konstant ist, und zwar 1 beziehungsweise 0.5 beträgt und nur die relativen Mengen dieser beiden konstant zusammengesetzten binären Mischungen variieren. Diesen als »analytische Kurve« bezeichneten Schnitt muß das äquimolekulare Reaktionsgemisch von Amid und Anhydrid durchlaufen, falls die Reaktion praktisch ausschließlich nach dem obigen Schema sich vollzieht, und kann man mittels dieser analytischen Kurve aus den zu verschiedenen Zeiten beobachteten Temperaturen der primären Krystallisation die molekularen Umsätze ableiten.

Schon aus präparativen Versuchen geht hervor, daß die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid nicht ausschließlich im Sinne der Nitrilbildung verläuft, sondern gleichzeitig im größeren Maßstabe im Sinne der Bildung von Acetylbenzoylimid, d. h. es verlaufen die beiden Reaktionen:



und



nebeneinander.¹

Dies ging bei unseren Versuchen hervor aus dem Verlauf der sogenannten kinetischen Kurve, d. i. der Kurve der zeitlichen Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation bei der Erhitzung einer äquimolekularen Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid bei konstanter Temperatur.

Würde sich ausschließlich die Nitrilbildung abspielen, also die Reaktion I, müßte die kinetische Kurve verlaufen wie die »analytische Kurve« eines quasibinären, quaternären Systems

$$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}).$$

Diese analytische Kurve, welche also die Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation bei wechselnden Werten von $x=0$ bis $x=1$ wiedergibt, ist sowohl durch Versuche mit Rösler, als mit Penkner festgelegt worden.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben und in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, scheiden Mischungen von $x=0$ bis $x=0.65$ primär Benzamid, solche von $x=0.65$ bis $x=1$ primär Essigsäure ab. Bei $x=0.65$ wird ein quasibinäres Eutektikum durchlaufen, bei dem Benzamid und Essigsäure zur primären Abscheidung gelangen.

¹ Die nebenher bei den von uns verwendeten niedrigen Temperaturen in sehr geringem Maße eintretende Bildung von Kyanphenin, des Isomeren des Benzonitrils, kann vernachlässigt werden.

Tabelle I.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) +$
 $+ x(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}).$

(1-x)	Temperatur der primären Krystallisation	
	a) Versuche mit Penkner	b) Versuche mit Rösler
1.0	89°	90°
0.9	75	77
0.8	62	64
0.7	48	48
0.6	32	32.5
0.5	15	—
0.45	—	+ 7.5
0.4	— 2	—
0.35	—	—14.8
0.3	—12	—
	—	— 9.5
0.2	— 5	— 6.0
0.15	—	— 2.7
0.1	+ 1	+ 1.0
0.0	+ 5	+ 4.5

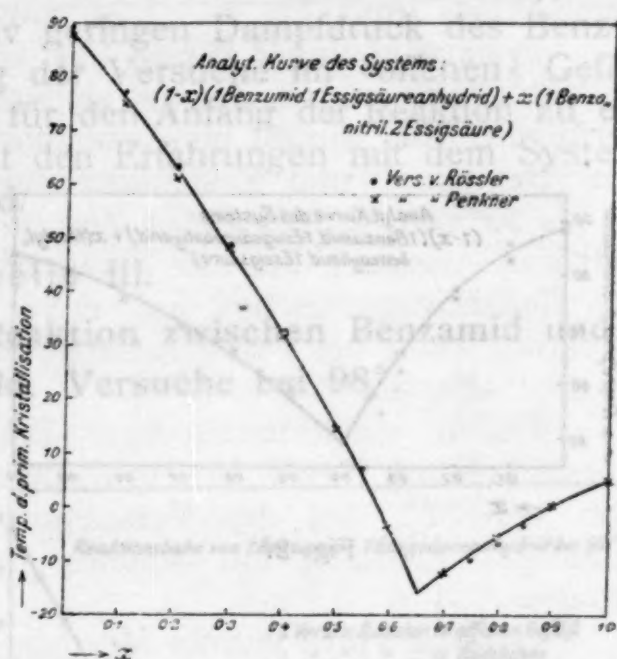


Fig. 1.

Würde also die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich unter Nitrilbildung, also nach Schema I verlaufen, müßte die Kurve, welche die Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation einer äquimolekularen Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid von der Zeitdauer der Erhitzung wiedergibt, mit der in Fig. 1 dargestellten analytischen Kurve korrespondieren, also beispielsweise das quasibinäre Eutektikum bei -15° und $x=0.65$ durchlaufen und sich nach dessen Überschreitung primär Essigsäure abscheiden.

Würde andererseits die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich unter Bildung des gemischten Imids, also nach Schema II vonstatten gehen, müßte die kinetische Kurve mit einer analytischen Kurve des quaternären, quasibinären Systems $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) +$
 $+ x(1 \text{ Acetylbenzoylimid} + 1 \text{ Essigsäure})$ korrespondieren.

Die analytische Kurve dieses Systems erscheint auf Grund der Versuche mit Rösler und mit Penkner, die in der Tabelle II wiedergegeben sind, in Fig. 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle II.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})$.

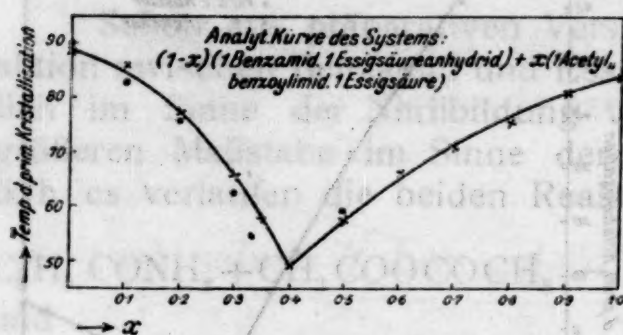


Fig. 2.

(1-x)	Temperatur der primären Kristallisation	
	Versuche mit Penkner	Versuche mit Rösler
1.0	89°	90°
0.9	86	83
0.8	78	76
0.7	66	63
0.65	58	—
0.6	50	—
0.5	58	59
0.4	66	—
0.3	71	—
0.2	76	—
0.1	81	—
0.0	84	—

Wie man sieht, scheidet sich hier von $x=0$ bis $x=0.4$ primärer Benzamid, von $x=0.4$ bis $x=1$ primär Acetylbenzoylimid ab. Würde sich also die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich im Sinne der Reaktion II, der Bildung des gemischten Imids, abspielen, müßte das quasibinäre Eutektikum bei $x=0.4$ und 50° durchlaufen werden und nach dessen Überschreitung gemischtes Imid zur primären Abscheidung gelangen.

Bei der kinetischen Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid wurde tatsächlich beobachtet, daß nach Ablauf der Reaktion sich aus dem Reaktionsgemisch primär gemischtes Imid abscheidet, jedoch das durchlaufene quasibinäre Eutektikum, wie wir im folgenden sehen werden, einer tieferen Temperaturlage entspricht; d. h. also, es verläuft die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid weder ausschließlich nach dem Schema I oder II, sondern es verläuft, wie bereits oben erwähnt und aus präparativen Versuchen bekannt ist, beide Reaktionen nebeneinander.

Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid in äquimolekularer Mischung wurde zunächst bei 98° im Kochthermostaten untersucht, und zwar einmal mit Rösler mit ein und derselben Mischung in einem Beckmanngefäß, das Kühler und Thermometer trug (Versuche im »offenen« Gefäß), zum zweiten aber sowohl mit Penkner als mit Rösler in kleinen geschlossenen

Bömbchen mit jeweils neuen Einwägen, die verschiedene Zeiten erhitzt wurden (Versuche im »geschlossenen« Gefäß), in denen der freie Raum jeweils möglichst gleich gewählt wurde. Er betrug etwa das Zwei- bis Dreifache des Raumes, den die Schmelze einnahm.

Kleiner konnte er aus technischen Gründen der Bestimmung der primären Krystallisation (Einführung des Thermometers und Rührers nach dem Absprengen des oberen Teiles der Bömbchen) nicht gewählt werden.

In Hinblick auf den relativ geringen Dampfdruck des Benzonnitrils ist eine Übereinstimmung der Versuche im »offenen« Gefäß und im »geschlossenen« Gefäß für den Anfang der Reaktion zu erwarten, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen mit dem System Benzamid—Benzoessäureanhydrid.

Tabelle III.

Kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid. Versuche bei 98°.

a) Im Beckmanngefäß mit Rösler •

Erhitzungs- dauer	Temperatur der primären Krystallisation
0h 00m	90·0°
0 20	85·0
2 30	63·6
3 00	61·2
3 40	55·0
4 10	52·0
4 40	47·2
11 00	39·0

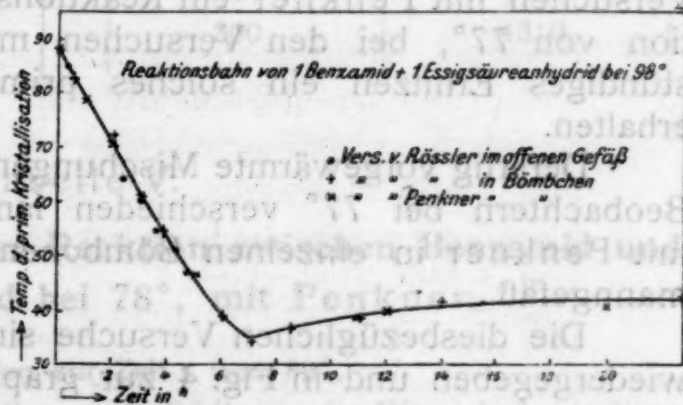


Fig. 3.

b) Im geschlossenen Gefäß mit Rösler + c) Im geschlossenen Gefäß mit Penkner x

Erhitzungsdauer	Temperatur der primären Krystallisation	Erhitzungsdauer	Temperatur der primären Krystallisation
0h 00m	90·0°	0h	89°
0 30	83·0	1	79
2 5	71·5	2	71
3 55	55·0	3	61
6 00	39·0	5	47
7 10	35·0	6	39
8 35	37·0	12	40
11 5	39·0	20	41
14 00	42·0		
23 10	43·0		
24 00	42·5		
76 00	43·0		
78 00	43·0		

Aus den in Tabelle III wiedergegebenen Versuchsergebnissen und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 3 sieht man, daß sowohl die im offenen Gefäß (mit • bezeichnet), und die im geschlossenen Gefäß mit Rösler (mit + bezeichnet) als auch die mit Penkner (mit × bezeichnet) erhaltenen Werte sich in die gleiche Kurve einpassen.

Man sieht, daß ein Gleichgewichtszustand bei dieser Reaktion erreicht wird, dem eine primäre Krystallisation, und zwar von gemischtem Imid, bei 42° i. M. entspricht.

In ganz analoger Weise ließ sich der Reaktionsverlauf bei 78° im Kochthermostaten, der mit siedendem Äthylalkohol beschickt war, verfolgen. Nur mußte hier zunächst das äquimolekulare Gemisch von Benzamid und Essigsäureanhydrid, das primär Krystalle bei 89 bis 90° ausschied, einige Zeit im Kochthermostaten bei 98° vorgewärmt werden, bis die Temperatur der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches auf etwa 77° gesunken war, damit die Reaktion auch bei Versuchstemperatur von 78° sich im homogenen System abspielt.

Durch einviertelstündiges Erhitzen bei 98° wurde bei den Versuchen mit Penkner ein Reaktionsgemisch primärer Krystallisation von 77° , bei den Versuchen mit Rösler durch ein zweistündiges Erhitzen ein solches primärer Krystallisation bei 69° erhalten.

Derartig vorgewärmte Mischungen wurden nun von den beiden Beobachtern bei 77° verschieden lange Zeiten erhitzt, und zwar mit Penkner in einzelnen Bömbchen, mit Rösler auch im Beckmanngefäß.

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen IV und V wiedergegeben und in Fig. 4 zur graphischen Darstellung gebracht.

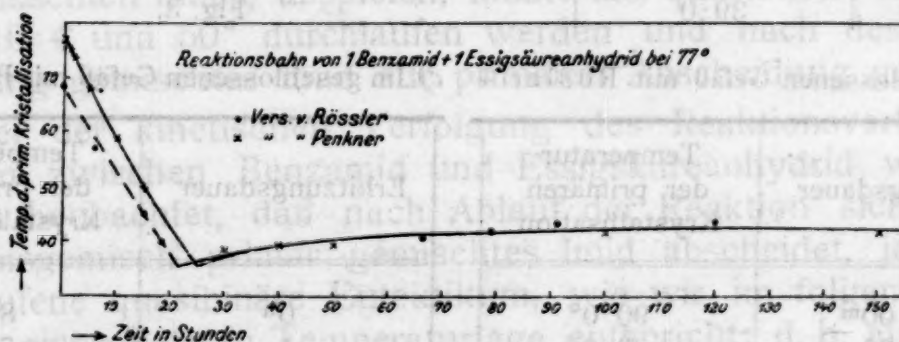


Fig. 4.

Das Nichtzusammenfallen der beiden Versuchsserien ist hier naturgemäß darauf zurückzuführen, daß im Anfangspunkt der Verfolgung der Reaktion bei 78° das Reaktionsgemisch bei beiden Versuchsserien verschiedenen Umsätzen entsprach.

Doch geht aus beiden Versuchsserien hervor, daß man auch bei 78° zum gleichen Endzustand kommt und das gleiche quasi-binäre Eutektikum bei 35° durchlaufen wird, wie bei den Versuchen bei 98° .

Tabelle IV.

Die kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid bei 78°, mit Rösler.

Temperatur der primären Krystallisation zur Zeit $t = 0 = 90^\circ$.

Temperatur der primären Krystallisation nach Erhitzung im Wasserbade und zu Beginn der Einbringung in den Kochthermostaten von $78^\circ = 69.0^\circ$.

Zeitdauer der Erhitzung im Kochthermostaten bei 78°	Temperatur der primären Krystallisation	Zeitdauer der Erhitzung im Kochthermostaten bei 78°	Temperatur der primären Krystallisation
Versuche im Bömbchen			
0h	69.0°	15h	46.0
6	57.0	18	40.0
15	45.5	79	41.5
66	40.5	92	43.0
		120	43.0
		200	43.0

Tabelle V.

Die kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid bei 78°, mit Penkner.

Temperatur der primären Krystallisation zur Zeit $t = 0 = 89^\circ$.

Temperatur der primären Krystallisation nach Erhitzung im Wasserbade und zu Beginn der Einbringung in den Kochthermostaten von $78^\circ = 77^\circ$.

Zeitdauer der Erhitzung im Kochthermostaten bei 78°	Temperatur der primären Krystallisation
0h	77°
1	75
2	74
5	68
10	59
15	50
30	38
40	39
50	39.5
100	41
150	41

Aus den bisherigen Darlegungen geht demnach hervor, daß bei Erhitzung eines äquimolaren Gemisches von Benzamid und Essigsäureanhydrid die beiden oberwähnten Reaktionen nebeneinander verlaufen, jedoch nicht vollständig, sondern bis zu einem bestimmten Gleichgewicht.

Es ist ungemein schwierig, wie wir noch im folgenden sehen werden, die den in den Fig. 3, beziehungsweise 4 dargestellten Reaktionsbahnen entsprechende analytische Kurve aufzustellen, weil an beiden unvollständig verlaufenden Reaktionen eine verschiedene Molekühlzahl beteiligt ist.

Hingegen ist es leicht, denjenigen Schnitt durch ein hexäres, quasiternäres t, x Raummodell aufzusuchen, der die quasibinäre eutektische Kurve von Benzamid und gemischtem Imid in dem Temperaturpunkt schneidet, der von den in den Fig. 3 und 4 dargestellten Reaktionsbahnen durchlaufen wird. Denn Mischungen, die beim gleichzeitigen Verlauf beider Reaktionen I und II durchlaufen werden, liegen in einem hexären, quasiternären System, dessen drei Komponenten den folgenden drei konstant zusammengesetzten Mischungen entsprechen:

1. Konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzamid und 1 Mol Essigsäureanhydrid.
2. Konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzonitril und 2 Mol Essigsäure.
3. Konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol gem. Imid und 1 Mol Essigsäure.

Der geometrische Ast aller quasiternären Mischungen, in denen das gegenseitige Verhältnis dieser drei konstant zusammengesetzten Mischungen variiert, ist durch ein gleichseitiges Dreieck darstellbar, dessen Eckpunkte den drei obigen konstant zusammengesetzten binären Mischungen entsprechen. Gerade, die man von dem der äquimolekularen Mischung von Benzamid—Essigsäureanhydrid entsprechenden Dreieckseckpunkt nach bestimmten Punkten der gegenüberliegenden Dreieckseite, die dem wechselnden Verhältnis der konstant zusammengesetzten Mischung: 1 Benzonitril + 2 Essigsäure und der konstant zusammengesetzten Mischung: 1 gem. Imid + 1 Essigsäure entspricht, stellen den geometrischen Ort aller hexären Mischungen dar, in denen nur das Verhältnis der äquimolaren Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid einerseits, der konstant zusammengesetzten quaternären Mischung

$(1-\alpha)(1 \text{ Imid} + 1 \text{ Säure}) + \alpha(1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Säure})$, andererseits wechselt.

Trägt man längs solcher Geraden auf senkrechten Perpendikeln die zugehörigen Temperaturen der primären Krystallisation auf, so entsprechen die diesbezüglichen Diagramme ebenen Schnitten durch das obenerwähnte hexäre, quasiternäre t, x Raummodell, das sich aus

diesen und den begrenzenden, in Fig. 1 und 2 bereits dargestellten quaternären, quasibinären Systemen:

$$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}),$$

$$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(1 \text{ gemischtes Imid} + 1 \text{ Essigsäure})$$

aufbauen und in seiner Projektion in der Horizontalebene darstellen läßt. Es wurden von diesen hexären, quasibinären Systemen die folgenden Mischungen entsprechenden untersucht:

$$3. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(0.9 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.1 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$4. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(0.8 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.2 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$5. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(0.7 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.3 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$6. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(0.6 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.4 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$7. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(0.4 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.6 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$8. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(0.20 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.80 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen VI bis XI wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Aus den Werten für $x=1$ läßt sich das dritte begrenzende quasibinäre, quaternäre System:

$$\alpha(1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + (1-\alpha)(1 \text{ Imid} + 1 \text{ Essigsäure})$$

ableiten.

Das diesbezügliche t, x -Diagramm ist in Fig. 11 dargestellt. Aus den sechs hexären Schnitten, einschließlich der drei quaternären, läßt sich das t, x -Raummodell aufbauen, das in projektiver Darstellung unter Einzeichnung der Isothermenlinien von 10 zu 10° in Fig. 12 dargestellt erscheint.

Aus den quasibinären Eutektika der einzelnen Schnitte und den Schnitten der Isothermenlinien lassen sich die drei quasibinären eutektischen Kurven, längs denen Benzamid und Essigsäure, Essigsäure und gemischtes Imid, beziehungsweise Benzamid und gemischtes Imid als Bodenkörper vorhanden sind, festlegen, die sich in einem quasiternären Eutektikum der Zusammensetzung von

$$0.28(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + 0.72(0.8 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}]),$$

$$0.2 [1 \text{ gemischtes Imid} + 1 \text{ Essigsäure}] \text{ und } -40^\circ \text{ schneiden.}$$

Tabelle VI.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.9(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.1(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

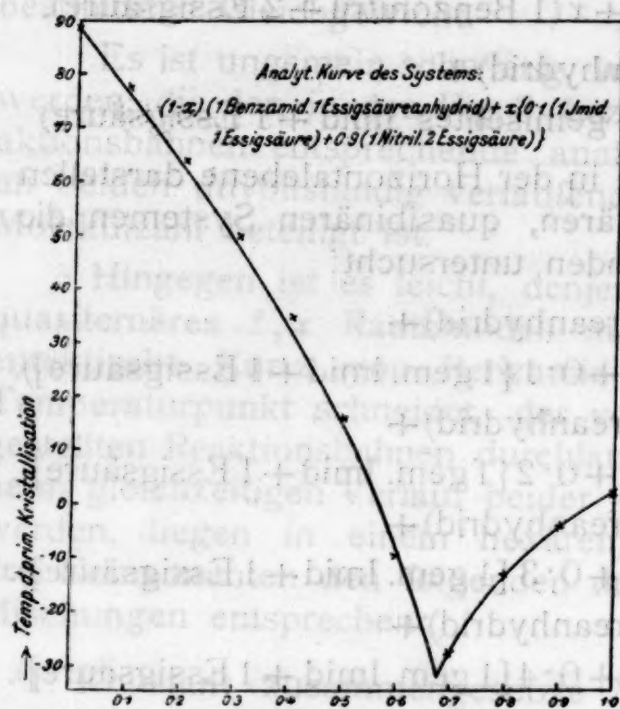


Fig. 5.

$(1-x)$	Temperatur der primären Kristallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.9	78
0.8	64
0.7	50
0.6	35
0.5	16
0.4	— 9
0.3	—27
0.2	—13
0.1	+ 4
0.0	+ 2

Tabelle VII.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.8(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.2(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

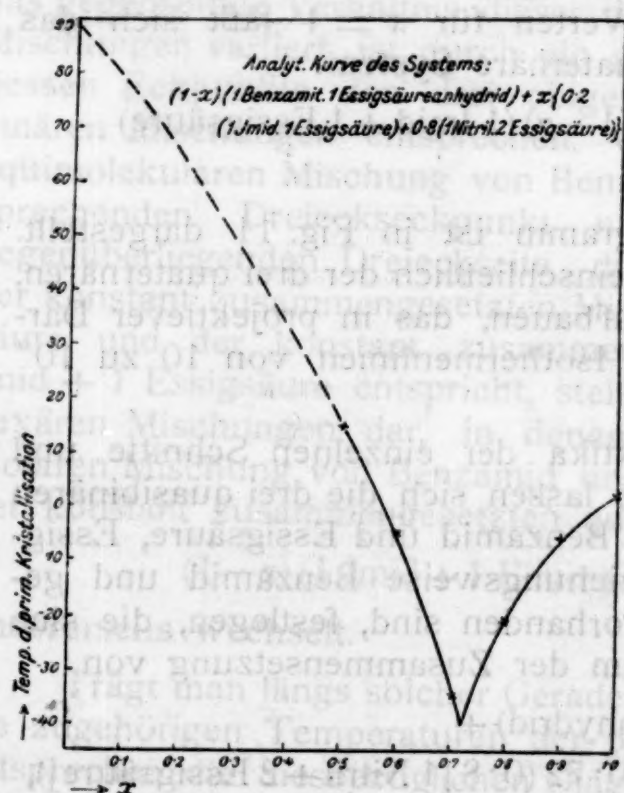


Fig. 6.

$(1-x)$	Temperatur der primären Kristallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.5	+15
0.4	— 5
0.3	—35
0.2	—21
0.1	— 6
0.0	+ 2

Tabelle VIII.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.7(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.3(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

$(1-x)$	Temperatur der primären Krystallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.9	79
0.8	66
0.7	51
0.6	35
0.5	16
0.4	— 9
0.3	— 10
0.2	+ 6
0.1	+ 16
0.0	+ 23.5

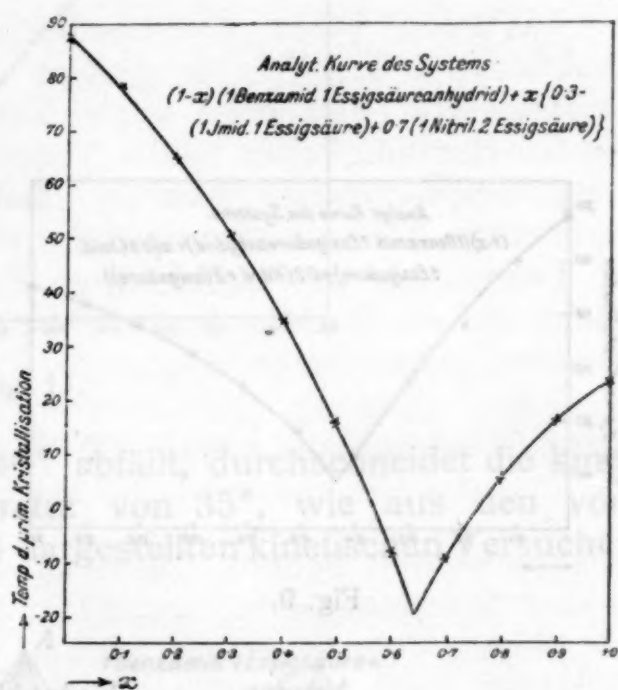


Fig. 7.

Tabelle IX.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.6(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.4(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

$(1-x)$	Temperatur der primären Krystallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.6	35
0.5	15
0.4	— 5
0.3	+ 16
0.2	+ 28
0.1	+ 35
0.0	+ 39

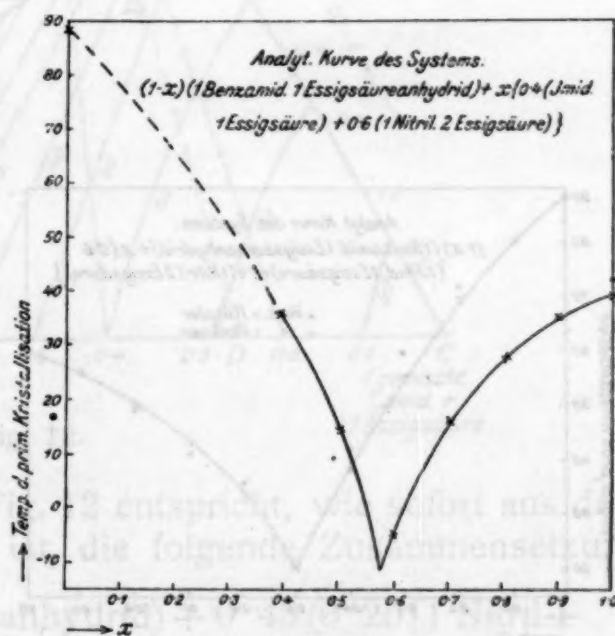


Fig. 8.

Tabelle X.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.4(\text{Benzonitril}'' + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.6(\text{Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$

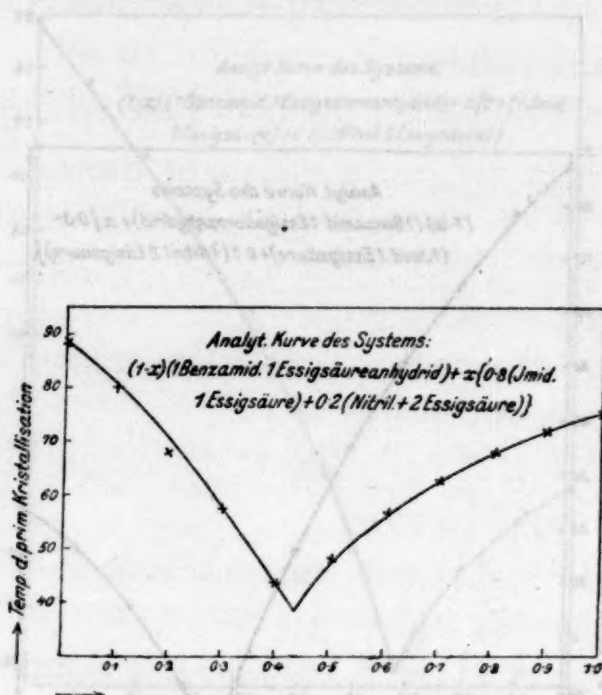


Fig. 9.

(1-x)	Temperatur der primären Krystallisation	
	Versuche mit Penkner	Versuche mit Rösler
1.0	89°	90°
0.9	81	—
0.8	70	72
0.7	55	60
0.6	38	43
0.5	20	—
0.4	35	36
0.3	44	42.5
0.2	51	50.0
0.1	56.5	—
0.0	60	—

Tabelle XI.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.2(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.8(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$

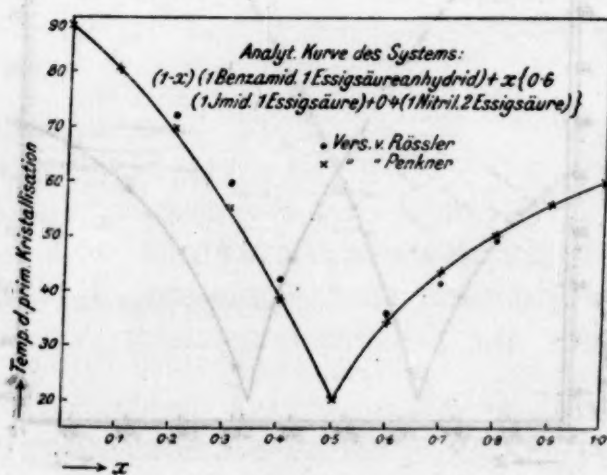


Fig. 10.

(1-x)	Temperatur der primären Krystallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.9	80
0.8	68
0.7	58
0.6	44
0.5	49
0.4	57
0.3	63
0.2	68
0.1	72
0.0	76

Die quasibinäre Kurve mit Benzamid und gemischtem Imid als Bodenkörper, die von $+50^\circ$ fallend, gegen das vorbesprochene

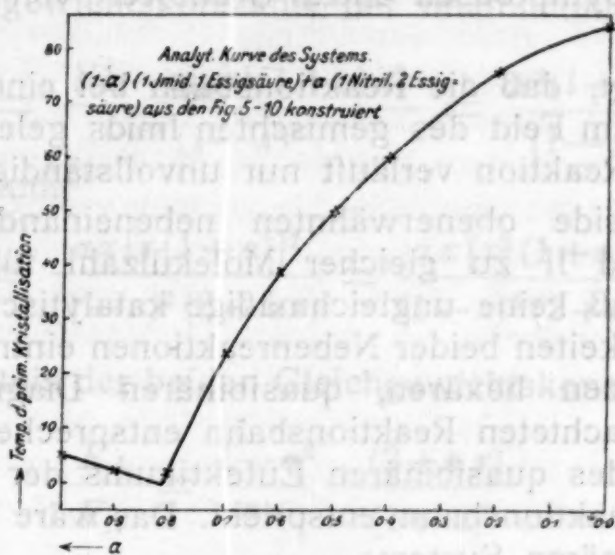


Fig. 11.

quasiternäre Eutektikum bei -40° abfällt, durchschneidet die kinetische Kurve bei einer Temperatur von 35° , wie aus den vorbesprochenen, in den Fig. 3 und 4 dargestellten kinetischen Versuchen

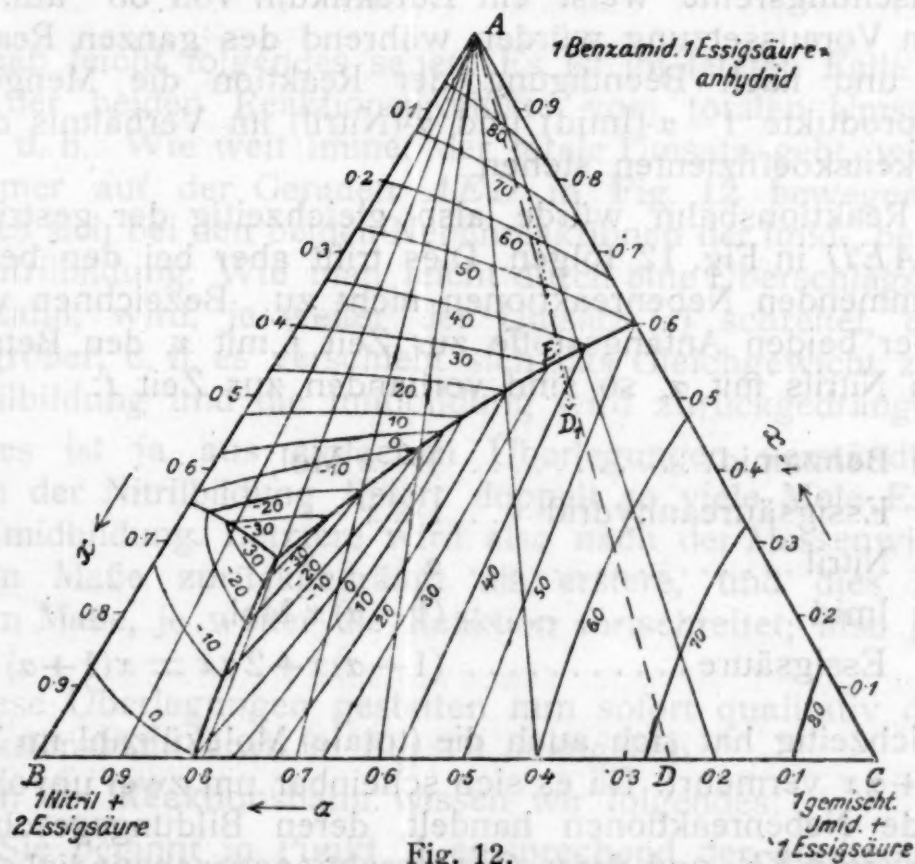


Fig. 12.

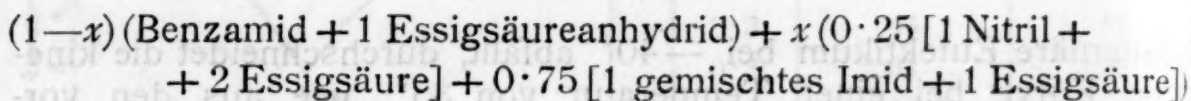
hervorgeht. Diesem Punkt E in Fig. 12 entspricht, wie sofort aus dem Diagramm in Fig. 12 abzuleiten ist, die folgende Zusammensetzung

$0.55 (1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + 0.45 (0.25 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}]) + 0.75 (\text{gemischtes Imid} + 1 \text{ Essigsäure}).$

Aus der kinetischen Kurve folgt, daß sich die Temperaturen der primären Krystallisation zeitlich, nach Durchlaufung des Eutektikums bei 35° , asymptotisch einem Grenzwert von 42.0° im Mittel nähern.

Daraus folgt, daß die Reaktionsbahn bei einer nahe der Isotherme bei 40° im Feld des gemischten Imids gelegenen Mischung endet, d. h. die Reaktion verläuft nur unvollständig.

Würden beide obenerwähnten nebeneinander verlaufenden Reaktionen I und II zu gleicher Molekülzahl führen, so würde vorausgesetzt, daß keine ungleichmäßige katalytische Beeinflussung der Geschwindigkeiten beider Nebenreaktionen eintritt, dasjenige der oben besprochenen hexären, quasibinären Diagramme der experimentell beobachteten Reaktionsbahn entsprechen, bei welchem die Temperatur des quasibinären Eutektikums der Temperatur des Minimums der Reaktionsbahn entspricht. Das wäre der Fall bei dem hexären, quasibinären System:



entsprechenden Schnitt. Denn sowohl die Reaktionsbahn als diese hexäre Mischungsreihe weist ein Eutektikum von 35° auf. Unter der obigen Voraussetzung würden während des ganzen Reaktionsverlaufes und nach Beendigung der Reaktion die Mengen der Reaktionsprodukte $1-\alpha$ -(Imid) und α -(Nitril) im Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten stehen.

Die Reaktionsbahn würde also gleichzeitig der gestrichelten Geraden *AED* in Fig. 12 folgen. Dies trifft aber bei den beiden in Frage kommenden Nebenreaktionen nicht zu. Bezeichnen wir den Umsatz der beiden Anfangsstoffe zur Zeit *t* mit *x*, den Betrag des gebildeten Nitrils mit α , so sind vorhanden zur Zeit *t*:

- Von Benzamid..... $1-x$ Mol,
- » Essigsäureanhydrid ... $1-x$ »
- » Nitril..... αx »
- » Imid..... $(1-\alpha)x$ Mol,
- » Essigsäure..... $(1-\alpha)x + 2\alpha x = x(1+\alpha)$ Mol.

Gleichzeitig hat sich auch die (totale) Molekülzahl im Verhältnis $2 : 2 + \alpha x$ vermehrt. Da es sich scheinbar um zwei unvollständig verlaufende Nebenreaktionen handelt, deren Bildungsgeschwindigkeiten Kb_1 und Kb_2 und deren Gegenreaktionsgeschwindigkeiten Kz_1 und Kz_2 seien, so gilt nach dem Koexistenzprinzip die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = Kb_1 + Kb_2 \frac{(1-x)^2}{(2+\alpha x)^2} - Kz_1 \frac{x^2(1-\alpha^2)^2}{(2+\alpha x)^2} - Kz_2 \frac{x^3 \alpha(1+\alpha)^2}{(2+\alpha x)^3}$$

Die Integration dieser Gleichung, die dritten Grades ist, ist mit den gewöhnlichen Methoden undurchführbar.

Die Gleichgewichtskonstante der Imidbildung beträgt:

$$K_J = \frac{[(1-\alpha)x][(1+\alpha)x]}{(1-x)^2} = \frac{x^2(1-\alpha^2)}{(1-x)^2},$$

die der Nitrilbildung

$$K_N = \frac{\alpha x [x(1+\alpha)]^2}{(1-x)^2 (2+\alpha x)} = \frac{\alpha x [x^2(1+\alpha)^2]}{(1-x)^2 (2+\alpha x)}.$$

Das Verhältnis der beiden Gleichgewichtskonstanten beträgt:

$$\frac{K_J}{K_N} = \frac{1-\alpha^2}{\alpha x} \cdot \frac{(2+\alpha x)}{(1+\alpha)^2}.$$

Aus dem Vergleich mit dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten zweier Nebenreaktionen, die ohne Änderung der Moleküllzahl verlaufen,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2},$$

kann man leicht folgendes sehen. Es ist im letzten Falle das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte vom totalen Umsatz unabhängig; d. h.: Wie weit immer der totale Umsatz geht, würden wir uns immer auf der Geraden AED in Fig. 12 bewegen. Anders verhält es sich bei den beiden Nebenreaktionen der Imid-, beziehungsweise Nitrilbildung. Wie man leicht durch eine Überschlagsrechnung sehen kann, wird, je weiter der Umsatz (x) schreitet, der Wert von α größer, d. h. es verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Nitrilbildung und die Imidbildung wird zurückgedrängt.

Dies ist ja aus einfachen Überlegungen verständlich. Die Reaktion der Nitrilbildung liefert doppelt so viele Mole Essigsäure als die Imidbildung. Letztere wird also nach der Massenwirkung in stärkerem Maße zurückgedrängt als erstere, und dies in umso stärkerem Maße, je weiter die Reaktion fortschreitet, also je größer x wird.

Diese Überlegungen gestatten nun sofort qualitativ den Weg der Reaktionsbahn etwa in Fig. 12 anzugeben.

Von der Reaktionsbahn wissen wir folgendes:

1. Sie beginnt in Punkt A entsprechend der äquimolekularen Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid.
2. Sie muß durch den Punkt E laufen.
3. Sie muß in einem Punkte der Isothermen von 42° im Acetylbenzoylimidfeld endigen.
4. Sie muß eine stetige Kurve darstellen.

5. Sie entspricht mit steigendem Wert von x durchaus nicht konstanten Werten von α , sondern verläuft mit steigendem Wert von x zu höheren Werten von α .

Sie wird also etwa den in Fig. 12 willkürlich gezeichneten Verlauf nehmen, wie er etwa der punktierten Kurve AED_1 entspricht. Nach dieser hypothetischen Kurve würde beispielsweise der Gleichgewichtszustand dem Punkte D_1 entsprechen.

Diesem Punkt entspricht ein Wert von $x = 0.52$ und $\alpha = 0.27$, d. h. die Gleichgewichtsmischung bestünde aus:

0.48 Mol Benzamid,	0.48 Mol Essigsäureanhydrid,
0.14 » Benzonitril,	0.38 » Acetylbenzoylimid,
0.66 » Essigsäure,	

Summe: $2.14 \text{ Mol} = 2 + \alpha x$.

Eine strenge Lösung des Verlaufes der Reaktionsbahn und damit eine genaue Fixierung des einem D_1 korrespondierenden Punktes der Isotherme von 42° entsprechenden Gleichgewichtszustandes wäre nur möglich, wenn es gelänge, eine allgemeine Lösung der obigen Geschwindigkeitsgleichung durchzuführen, für die als experimentelle Grundlage die Tatsache gegeben erscheint, daß zur Zeit $t = 7^h$ bei 98° die Zusammensetzung der Reaktionsmischung dem Punkt E in Fig. 12 entspricht, also eindeutig definiert ist.

Für diesen Punkt ist $x = 0.45$ und $\alpha = 0.25$.

Diese Mischung besteht demnach aus

0.55 Mol Benzamid,
0.45 » Essigsäureanhydrid,
0.113 » Benzonitril,
0.338 » Benzoylacetylimid,
0.552 » Essigsäure.

2.113

Hiermit ließe sich der Verlauf der Reaktionsbahn im besprochenen System festlegen sowie aus dem Raummodell, beziehungsweise seiner in Fig. 12 gegebenen Projektion, die zu jeder Konzentration derselben zugehörigen Temperaturen der primären Krystallisation.

Mittels dieser Kurven ließen sich dann aus den zu verschiedenen Zeiten beobachteten Temperaturen primärer Krystallisation, wie sie die in Fig. 3 gegebene Reaktionsbahn darstellt, die molekularen Umsätze beider Reaktionen sofort ableiten.

Unsere Versuchsergebnisse stehen im besten Einklang mit den präparativen Vorschriften zur Darstellung des Acetylbenzoylimids.

Pinner (Ber., 25, 1434) geht aus von Benzamid und Essigsäureanhydrid und erhält in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unseres Diagramms nach halbstündigem Kochen hauptsächlich das gemischte Imid bei 120° neben Benzonitril. In geringerer Menge bildet sich auch Kyanphenin vom Schmelzpunkt 236°, das sich vermutlich erst bei der von Pinner angewandten höheren Temperatur in nennenswertem Betrage bildet.

Colbey Dodge (Amer., 13, 6) verwendet die Gegenreaktion und erhitzt 5 Teile Benzonitril und 3 Teile Eisessig bei 220°. Bei Einstellung des Gleichgewichtes muß man hierbei naturgemäß wieder zu einer Mischung kommen, die neben unveränderter Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Benzamid und Benzonitril das sich primär abscheidende Acetylbenzoylimid enthält.

Das in vorliegender Arbeit verwendete Acetylbenzoylimid wurde nach der Pinner'schen Methode dargestellt, das hier, wie in den früheren und späteren Mitteilungen verwendete Essigsäureanhydrid nach der Vorschrift von Orthow und Jones (Journ. of Chem. Soc. 101, 1720/1912) durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 38 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Phenole mit Aminen im Lagerungsverbindungen zusammenreten. Auf Grund der zahlreichen Versuche, über welche in dieser Mitteilungsfolge berichtet wurde, geht hervor, daß im allgemeinen die Zusammensetzung dieser Verbindungen von der Zahl der OH- und NH₂-Gruppen abhängt und im Normalfall gegenseitige Bindung je einer OH-Gruppe und einer Aminogruppe statthaben dürfte. So würde also im Normaltypus derartiger Verbindungen folgende Zusammensetzung entsprechen:

1 Mol einwertigen Phenols	und	1 Mol einwertigen Amins,
2 „ „ „	„	1 „ „ zweiwertigen „
1 „ „ zweiwertigen „	„	2 „ „ einwertigen „
1 „ „ „	„	1 „ „ zweiwertigen „
1 „ „ dreiwertigen „	„	3 „ „ einwertigen „ u.ä.

In vielen Fällen wurde durch Aufnahme der Zustandsdiagramme von den entsprechenden Phenolen und Aminen in der Tat die Existenz von Verbindungen von der Zusammensetzung erwähnten Normaltypus im festen Zustande erwiesen.

Pinner (Ber. 25, 1484) gelang es, Benzamid aus Essigsäureanhydrid und erhält in Überbestimmung mit den Ergebnissen unseres Diagramms nach halbstündigem Kochen hauptsächlich das Gemisch mit 1:1,20; neben Benzonitril in geringerer Menge bildet sich auch Acetylbenzoylimid vom Schmelzpunkt 236°, das sich vorwiegend erst bei der von Pinner angewandten höheren Temperatur in nennenswerten Beträgen bildet und mit Benzoylbenzoylimid

Cobley Dodge (Amer. 13, 6) verwendet die Gegenreaktion und erhitzt 5 Teile Benzonitril und 3 Teile Essigsäure bei 220°. Bei Einstellung des Gleichgewichtes muß man hierbei naturgemäß wieder zu einer Mischung kommen, die neben unveränderter Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Benzamid und Benzonitril, das sich primär abscheidende Acetylbenzoylimid enthält.

Das in vorliegender Arbeit verwendete Acetylbenzoylimid wurde nach der Pinner'schen Methode dargestellt, das hier, wie in den früheren und späteren Mitteilungen verwendete Essigsäureanhydrid nach der Vorschrift von Guthrie und Jones (Journ. of Chem. Soc. 1904, 1720) durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde. Die entsprechenden Gleichgewichtsdaten von Benzamid und Essigsäureanhydrid sind in der Tabelle angegeben. Die obige Geschwindigkeitgleichung führt zu einer als vorläufige, vorläufige Grundlagede als Tatsache gegeben erscheint, die bei 98° bei 7:1 die Zusammensetzung der Reaktionsmischung definiert ist. Punkt E in Fig. 12 entspricht, also eindeutig definiert ist.

Für diesen Punkt ist $x = 0.45$ und $y = 0.25$.

Diese Mischung besteht demnach aus

0.55	Mol Benzamid,
0.45	Essigsäureanhydrid,
0.113	Benzonitril,
0.335	Benzoylacetylbenzoylimid,
0.552	Essigsäure.

2.113

Hiermit läßt sich der Verlauf der Reaktionsbahn im gesprochenen System festlegen sowie aus dem Raummodell, beziehungsweise seiner in Fig. 12 gegebenen Projektion, die zu jeder Konzentration derselben zugehörigen Temperaturen der primären Kristallisation.

Mittels dieser Kurven lassen sich dann aus den zu verschiedenen Zeiten beobachteten Temperaturen primärer Kristallisation die in Fig. 3 gegebene Reaktionsbahn darstellen, die mittels der Umsätze beider Reaktionen sofort ableiten.

Unsere Versuchsergebnisse stehen im besten Einklang mit den präparativen Vorschriften zur Darstellung des Acetylbenzoylimids.

XXXVI. Mitteilung

Von

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

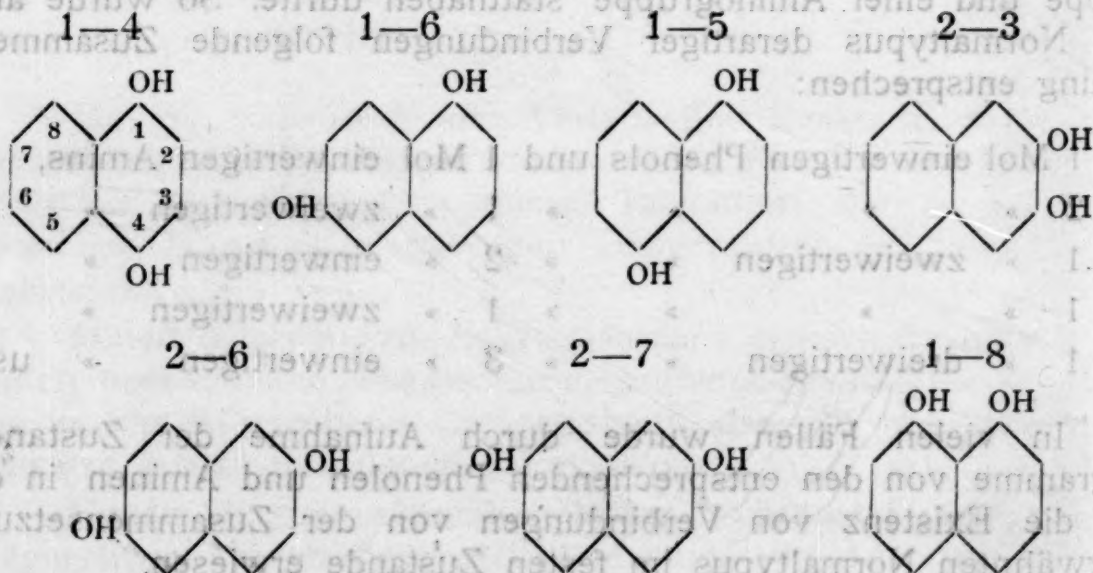
[illegible]

Chemieheft Nr. 3.

In einer Reihe anderer Fälle erscheinen bei Anwesenheit von mehr als je einer OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppe in den Komponenten nicht beide, beziehungsweise sämtliche OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppen sich bei der Bildung der betreffenden Verbindungen zu betätigen, d. h. es werden weniger Moleküle von Amin, als nach der Zahl der OH-Gruppen des Phenols zu erwarten wäre, beziehungsweise weniger Moleküle von Phenol, als nach der Zahl der NH_2 -Gruppen desamins zu erwarten wäre, aufgenommen. Von mehreren auf den Komponenten befindlichen Einzelvalenzkraftfeldern betätigen sich also nur einzelne mit einem solchen Schwellenwert, der zur Bildung der Verbindungen in solcher Konzentration, daß sie sich in festem Zustande auszuschcheiden vermögen, ausreicht.

Dieses rein experimentell beobachtete Phänomen wurde von einem der Verfasser auf eine sterische Valenzbehinderung zurückgeführt, fußend auf der Beobachtung, daß bei verschiedenen Isomeren um so mehr die Gesamtzahl der vorhandenen OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppen sich betätigen kann, je weiter die einzelnen Gruppen, die Träger des Valenzkraftfeldes sind, räumlich voneinander entfernt sind. Je näher einander dieselben räumlich sich befinden, desto leichter kommt es dazu, daß die eine Gruppe oft sich selbst verstärkend, die andere in ihrer valenz-chemischen Wirksamkeit schwächt. Da das Studium dieser gegenseitigen Behinderung der Valenzkraftfelder in der Intensität ihrer Betätigung von Interesse scheint für die Klärung der Frage nach dem Wesen der Valenz, haben wir es unternommen, das gegenseitige Verhalten der verschiedenen isomeren Dioxynaphtaline einwertigen, beziehungsweise zweiwertigen Aminen, wie α - und β -Naphtylamin, den drei isomeren Phenylendiaminen, sowie Acetamid gegenüber zu studieren.

Von den möglichen 10 Isomeren kamen meist die folgenden sieben zur Untersuchung, deren Konstitutionsbild im folgenden wiedergegeben erscheint.



Dem Normaltypus der Verbindungen von Dioxynaphtalinen mit einwertigen Aminen entspricht bei voller Betätigung der vermutlich vorhandenen Valenzkraftfelder eine Zusammensetzung von

1 Mol Dioxynaphtalin . 2 Mol Amin (einwertig).

Tritt die oben erwähnte gegenseitige sterische Valenzbehinderung der beiden OH-Gruppen bestimmend in den Vordergrund, so ändert sich die Zusammensetzung der Verbindung dermaßen, daß weniger Moleküle Amin aufgenommen werden, beispielsweise 1·5 Mol oder 1 Mol, so daß die folgende Zusammensetzung der Verbindungen

2 Mol Dioxynaphtalin . 3 Mol Amin,

beziehungsweise

1 Mol Dioxynaphtalin . 1 Mol Amin

folgt. Schließlich kann es bei Überwiegen der sterischen Valenzbetätigung dazu kommen, daß sich die Verbindung im festen Zustande überhaupt nicht mehr abscheidet und das Zustandsdiagramm lediglich aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten besteht.

Erörtern wir nun an Hand der oben wiedergegebenen Konstitutionsbilder der in das Bereich der Untersuchung gezogenen isomeren Dioxynaphtaline den vermutlichen Einfluß einer allfälligen sterischen Valenzbehinderung, auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen. Einmal wurde schon erwähnt, daß die räumliche Entfernung der beiden, die sich betätigenden Valenzkraftfelder tragenden Gruppen, die Bildung der Verbindungen vom Normaltypus begünstigt, ihre räumliche Näherung, im besonderen Falle die Entstehung aminärmerer Verbindungen bedingen dürfte, beziehungsweise die Neigung zur Bildung von Verbindungen aufhebt.

Bei Naphtalinderivaten ist aber noch der Einfluß der Stellung der das Valenzkraftfeld tragenden Gruppe zur Kohlenstoffbrücke maßgebend. Es hat sich im allgemeinen herausgestellt, daß die beiden Kohlenstoffatome der Brücke, die also keine anderen Atome und Atomgruppen binden, als sterische Valenzbehinderer wirken, auf die das Valenzkraftfeld tragenden Gruppen. Dies wurde u. a. erschlossen aus der Tatsache, daß von den beiden Naphtolen jeweils das β -Naphtol viel mehr zur Bildung von Verbindungen befähigt ist als das α -Naphtol. Dieser Einfluß macht sich um so stärker geltend, tritt um so eher in Erscheinung, je näher die das Valenzkraftfeld tragende Gruppe der Kohlenstoffbrücke steht.

Wenn wir diese beiden sterischen Einflüsse berücksichtigen, dürfen wir sagen, daß von den untersuchten Isomeren die 2—6-Stellung die günstigsten Bedingungen für die Bildung von Verbindungen des Normaltypus bietet: Einmal sind die OH-Gruppen in der weitestmöglichen Entfernung, zum zweiten befinden sich beide nicht in unmittelbarer Nähe Brückenkohlenstoffatome.

Weniger günstig erscheinen die Isomeren 1—5 und 1—6. Bei 1—5 ist wohl die weitestmögliche gegenseitige räumliche Entfernung beider OH-Gruppen gegeben, doch sind beide benachbart den Brückenkohlenwasserstoffatomen. Beim Isomeren 1—6 befindet sich nur eine OH-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft der Brückenkohlenwasserstoffatome. Andererseits entspricht die gegenseitige Entfernung der beiden OH-Gruppen nicht der weitestmöglichen räumlichen Entfernung, doch ist die Verteilung der OH-Gruppen noch als »symmetrisch« zu bezeichnen.

Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen beim 2—7-Isomeren, während bei den übrigen Isomeren 1—4, 2—3 und 1—8 die OH-Gruppen jeweils erheblich näher gerückt erscheinen als in den bisher besprochenen Fällen und damit von einer symmetrischen Verteilung beider OH-Gruppen im Dioxynaphtalin nicht mehr die Rede sein kann.

Wir dürfen daher die Dioxynaphtaline auf Grund unserer Erörterungen in ungefähr folgende Reihe mit abnehmender Neigung zur Bildung von Verbindungen vom Normaltypus mit einwertigen Aminen ordnen auf Grund von in steigendem Maße hervortretenden sterisch valenzbehindernden Einflüssen.

2—6	günstigste	} der Reihe nach immer ungünstigere	} Verteilung zur Bildung von Verbindungen vom Normaltypus.
1—6			
2—7			
1—5			
1—4			
2—3			
1—8			

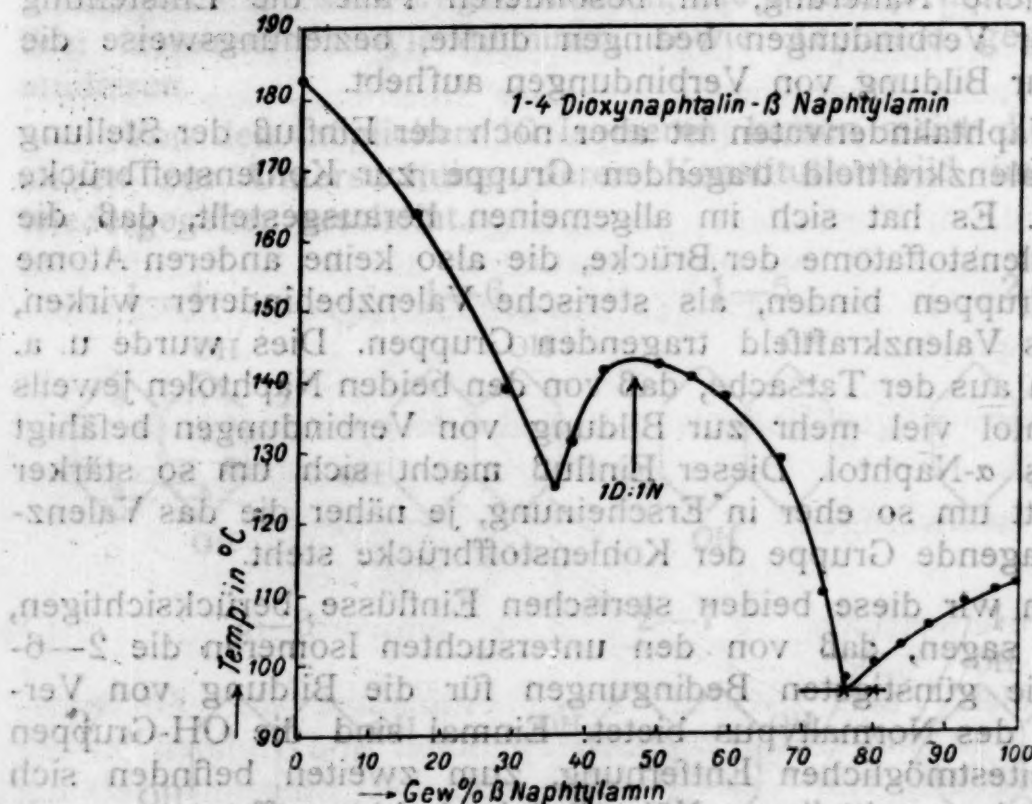


Fig. 1.

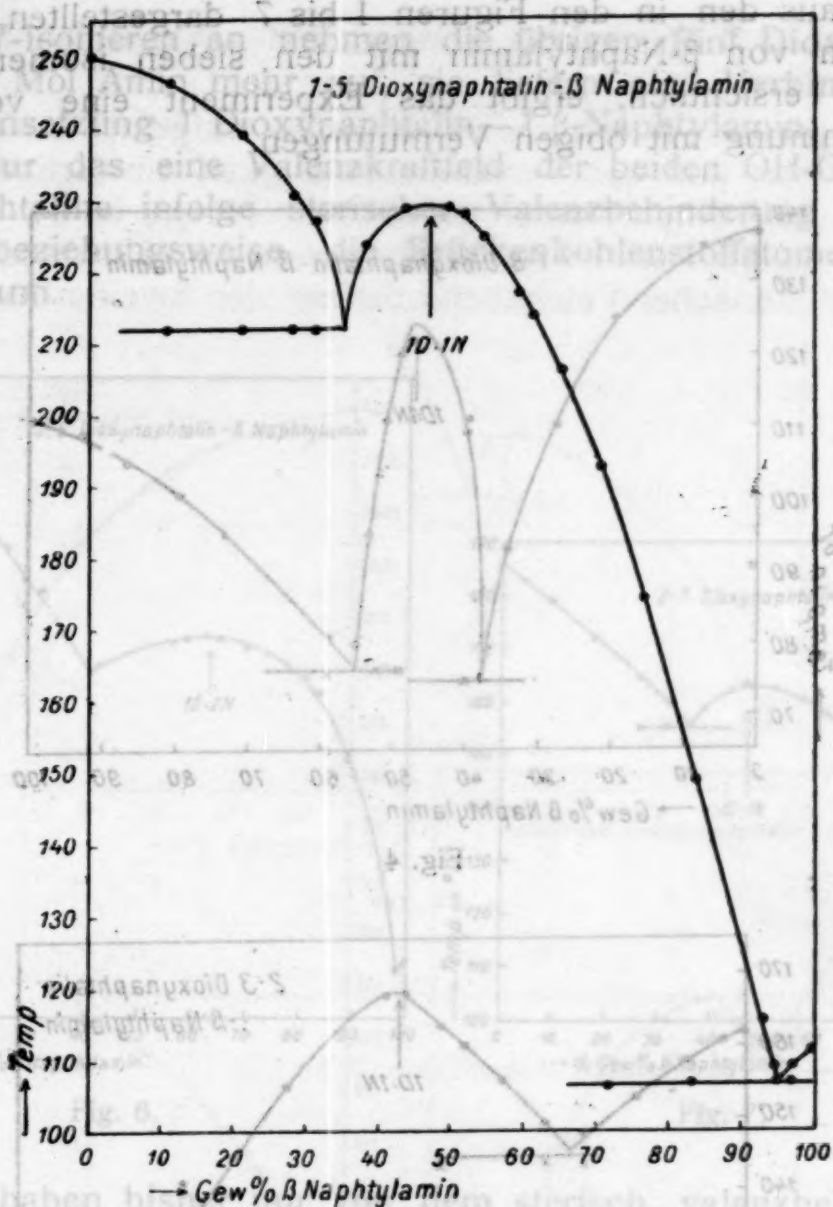


Fig. 2.

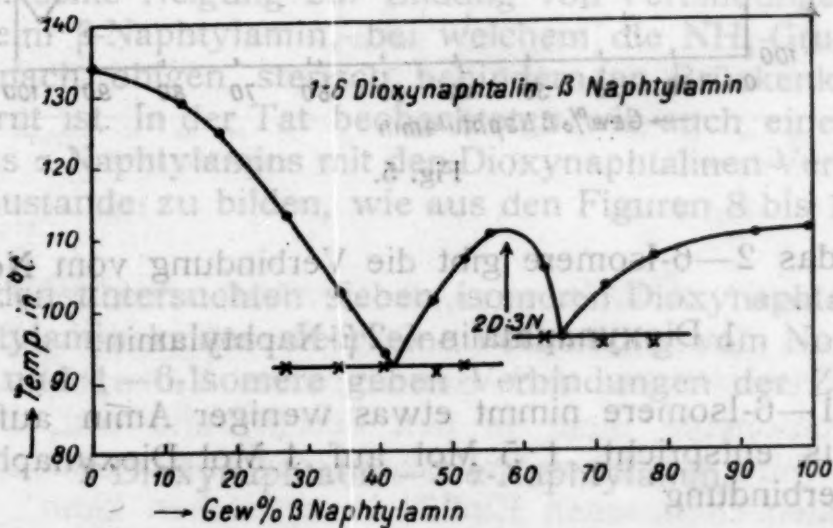


Fig. 3.

Wie aus den in den Figuren 1 bis 7 dargestellten Zustandsdiagrammen von β -Naphtylamin mit den sieben isomeren Dioxy-naphtalinen ersichtlich, ergibt das Experiment eine verblüffende Übereinstimmung mit obigen Vermutungen.

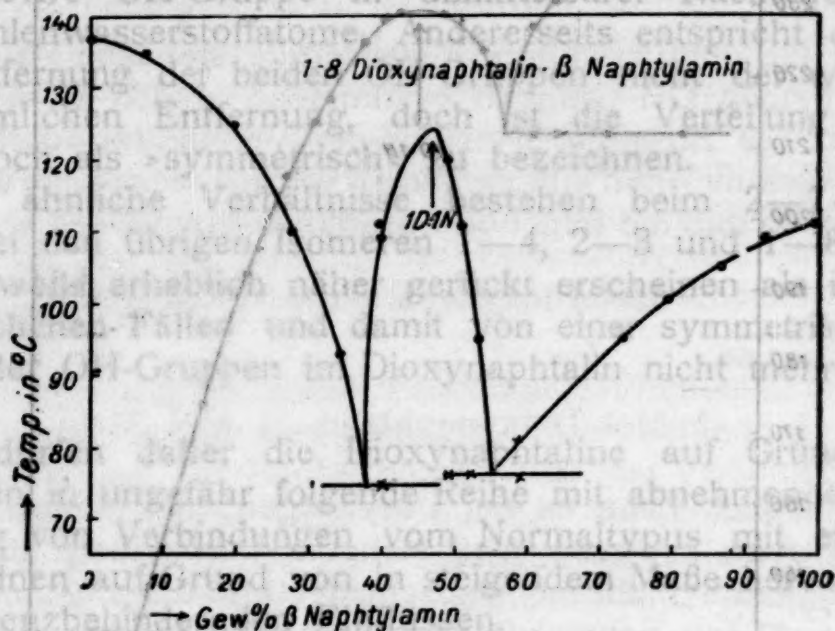


Fig. 4.

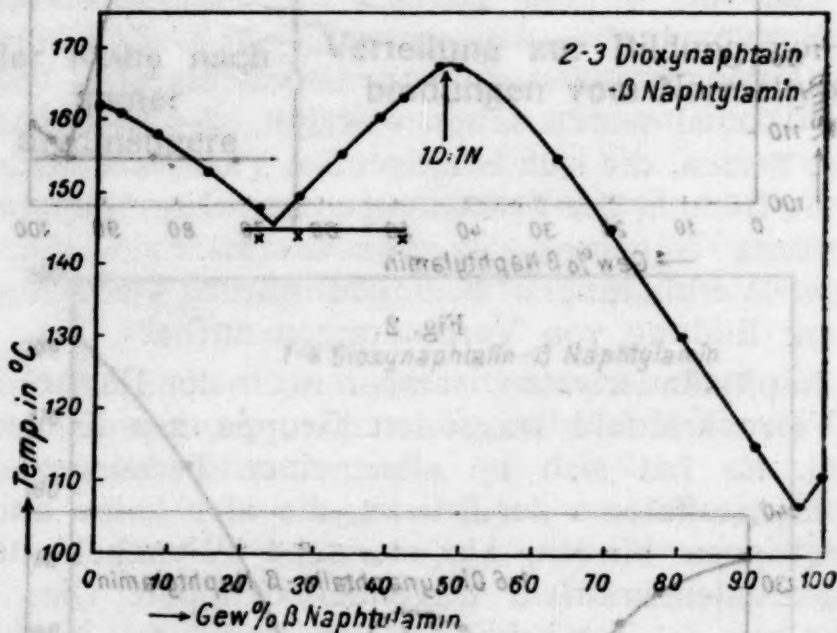


Fig. 5.

Nur das 2—6-Isomere gibt die Verbindung vom Normaltypus

1 Dioxynaphtalin — 2 β -Naphtylamin.

Das 1—6-Isomere nimmt etwas weniger Amin auf, als dem Normaltypus entspricht, 1.5 Mol auf 1 Mol Dioxynaphtalin, gibt also die Verbindung

2 Dioxynaphtalin — 3 β -Naphtylamin;

vom 2—7-Isomeren an nehmen die übrigen fünf Dioxynaphtaline nur je 1 Mol Amin mehr auf, sie liefern also Verbindungen der Zusammensetzung 1 Dioxynaphtalin—1 β -Naphtylamin, indem hier jeweils nur das eine Valenzkraftfeld der beiden OH-Gruppen der Dioxynaphtaline infolge sterischer Valenzbehinderung durch das zweite, beziehungsweise die Brückenkohlenstoffatome, sich betätigen kann.

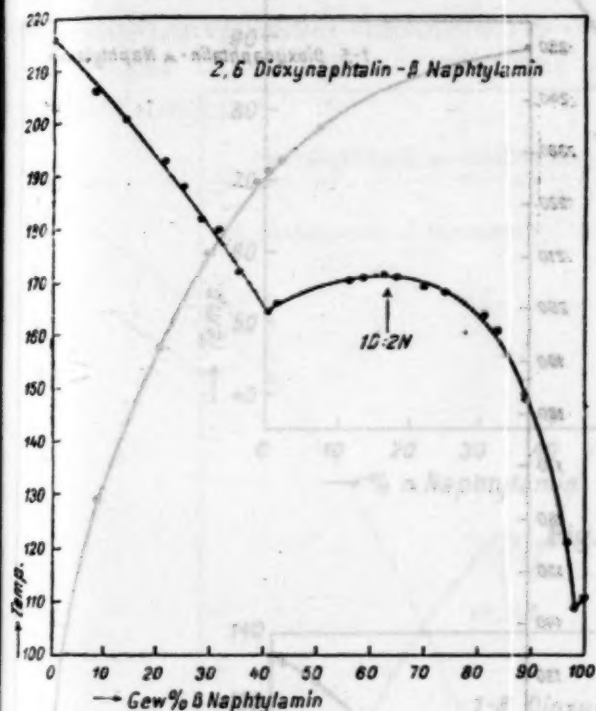


Fig. 6.

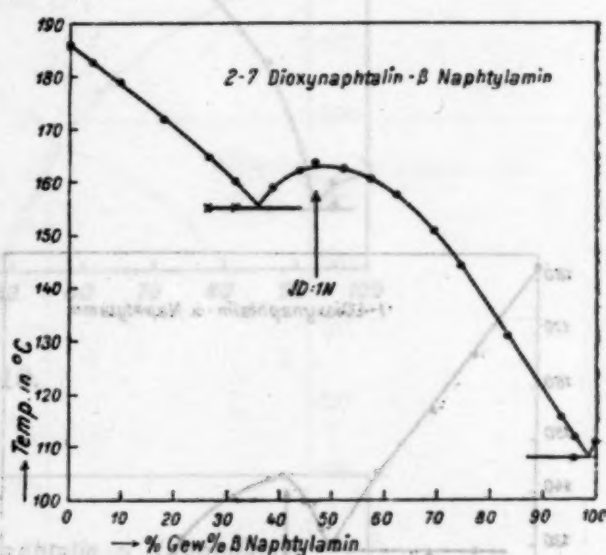


Fig. 7.

Wir haben bisher nur von dem sterisch, valenzbehindernden Einfluß innerhalb der Dioxynaphtaline gesprochen. Ein solcher ist naturgemäß auch bei einwertigen Aminen, wie den beiden Naphtylaminen zu erwarten. Wenn die Aminogruppe dem Brückenkohlenstoff näher steht, wie es beim α -Naphtylamin der Fall ist, sollte im allgemeinen seine Neigung zur Bildung von Verbindungen geringer sein als beim β -Naphtylamin, bei welchem die NH_2 -Gruppe weiter von dem nach obigen sterisch behindernden Brückenkohlenstoffatom entfernt ist. In der Tat beobachteten wir auch eine geringere Neigung des α -Naphtylamins mit den Dioxynaphtalinen Verbindungen im festen Zustande zu bilden, wie aus den Figuren 8 bis 14 ersichtlich ist.

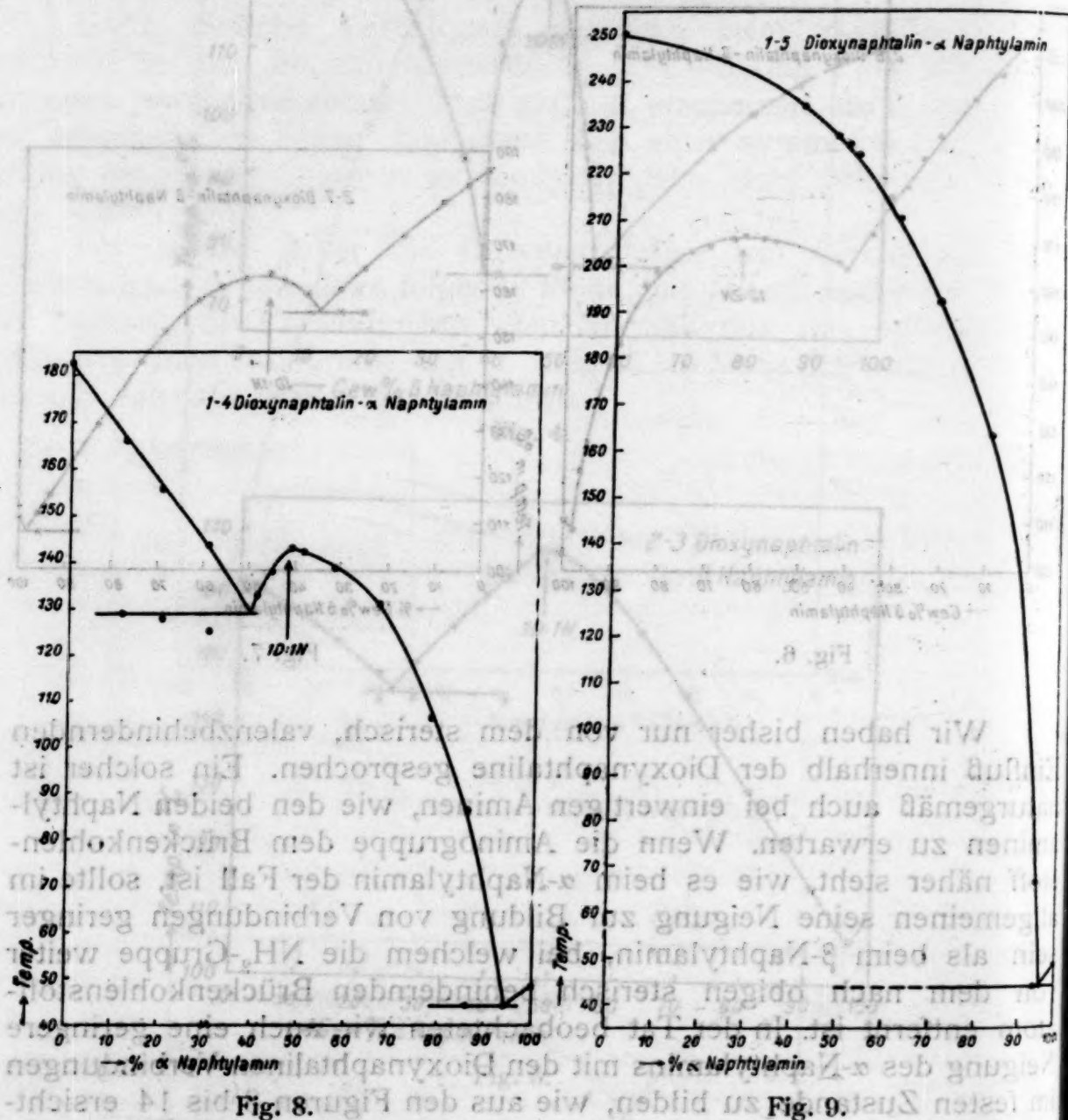
Von den untersuchten sieben isomeren Dioxynaphtalinen gibt mit α -Naphtylamin keines mehr eine Verbindung vom Normaltypus. Das 2—3- und 1—6-Isomere geben Verbindungen der Zusammensetzung:

2 Dioxynaphtalin—3 α -Naphtylamin,

die beiden Isomeren 1—4 und 1—8 äquimolekulare Verbindungen, während die drei Isomeren 1—5, 2—6 und 2—7 keine Verbindungen

im festen Zustand abscheiden, sondern mit α -Naphthylamin einfache Eutektika liefern.

Eine Symbasie zwischen der oben aufgestellten Reihe der sieben Isomeren und der Verbindungsfähigkeit einwertigen Aminen gegenüber, die β -Naphthylamin gegenüber vorliegt, ist bei α -Naphthylamin nicht zu beobachten. Abgesehen von dem Umstande, daß bei Hervortreten sterischer Valenzbehinderung der zweiten Komponente



(α -Naphthylamin) die Wirkungsweise der Valenzkraftfelder der ersten Komponente (Dioxynaphthaline) eine Beeinflussung erfahren kann gegenüber dem Falle, daß die sterische Valenzbehinderung der ersten Komponente nicht in den Vordergrund tritt, kommt noch der Unterschied der Schmelzpunkte beider Komponenten in Betracht, der die valenzchemischen Einflüsse verwischen kann.

Ist der Schmelzpunkt der einen Komponente erheblich höher als der der zweiten, beherrscht die Schmelzlinie der ersteren das Zustand als ein

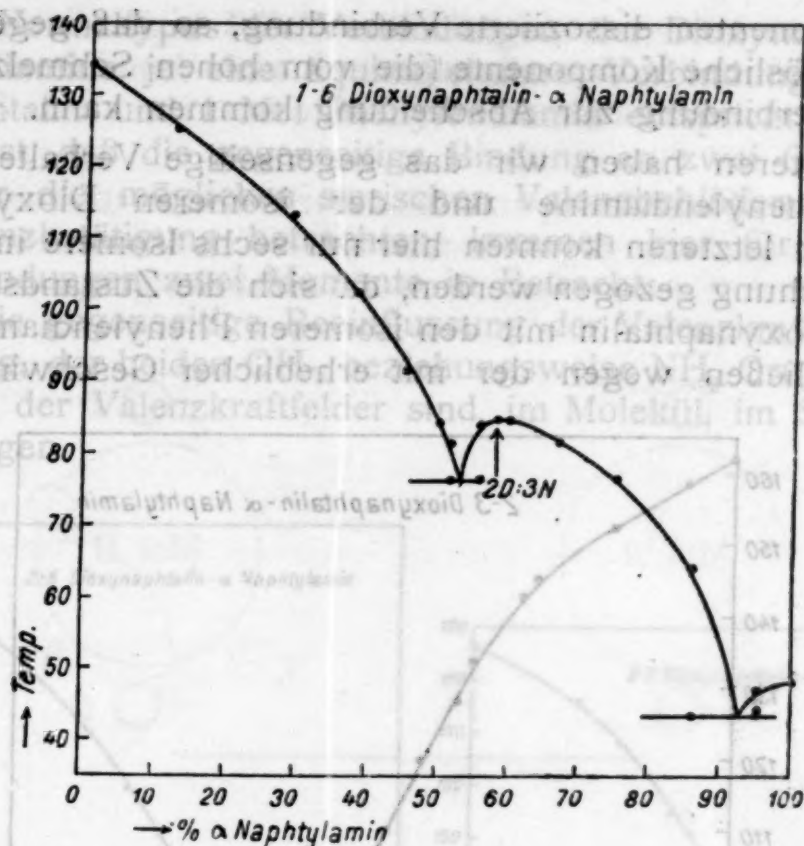


Fig. 10.

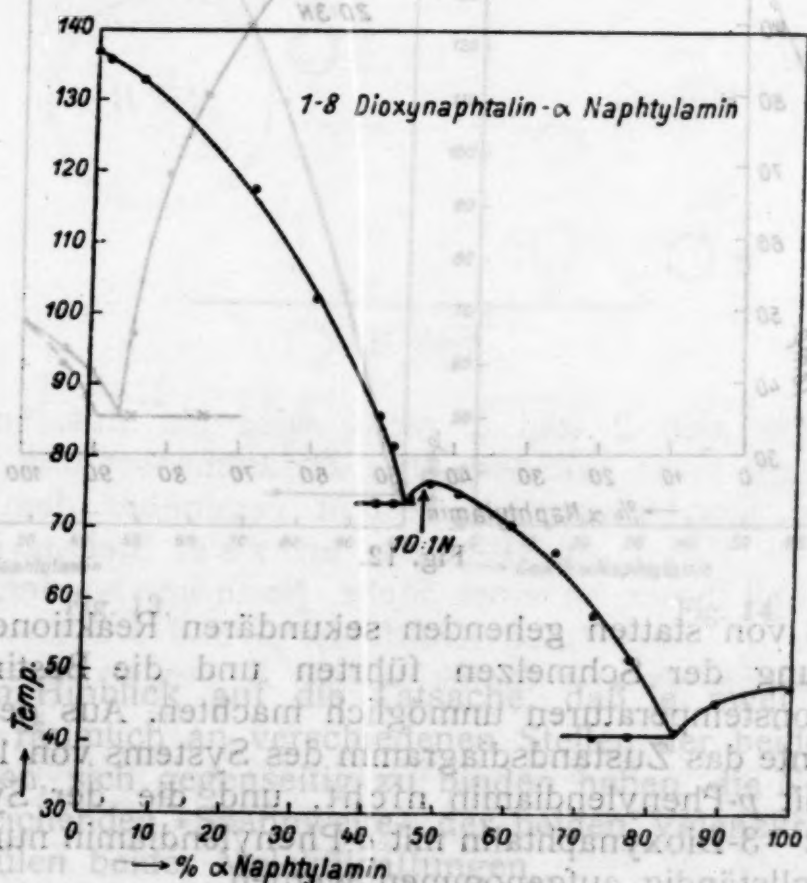


Fig. 11.

Zustandsdiagramm, ist also relativ schwer löslich, schwerer löslich als eine sich im Schmelzfluß bildende, immer mehr oder weniger

in die Komponenten dissoziierte Verbindung, so daß gegebenenfalls die schwerstlösliche Komponente (die vom hohen Schmelzpunkt) an Stelle der Verbindung zur Abscheidung kommen kann.

Im weiteren haben wir das gegenseitige Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine und der isomeren Dioxynaphtaline studiert. Von letzteren konnten hier nur sechs Isomere in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, da sich die Zustandsdiagramme von 1—5-Dioxynaphtalin mit den isomeren Phenylendiaminen nicht aufnehmen ließen wegen der mit erheblicher Geschwindigkeit im

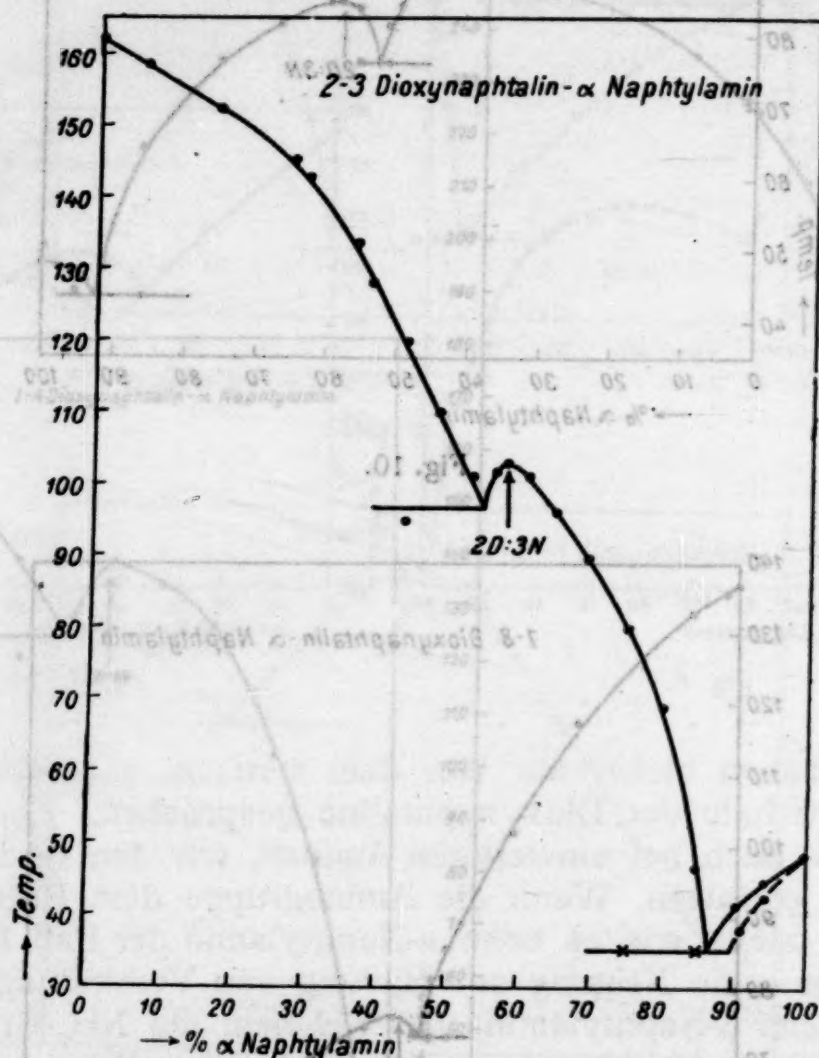


Fig. 12.

Schmelzfluß von statten gehenden sekundären Reaktionen, die zur Verschmierung der Schmelzen führten und die Bestimmung der Krystallisationstemperaturen unmöglich machten. Aus dem gleichen Grunde konnte das Zustandsdiagramm des Systems von 1—4-Dioxynaphtalin mit *p*-Phenylendiamin nicht, und die der Systeme von 1—4- und 2—3-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin nur mehr oder minder unvollständig aufgenommen werden.

Wenn wir in den Dioxynaphtalinen und den Phenylendiaminen je zwei Valenzkraftfelder annehmen, die sich bei voller Valenzbetätigung gegenseitig absättigen können, wozu wir nach unseren bisherigen Erfahrungen berechtigt sind, so dürfen wir annehmen,

daß dem Normaltypus der Verbindungen der Dioxynaphtaline und Phenylendiamine je eine äquimolekulare Verbindung von 1 Mol Dioxynaphtalin und 1 Mol Phenylendiamin entspricht, wobei festzuhalten ist, daß die gegenseitige Bindung an zwei Orten statthat. Wenn wir die möglichen sterischen Valenzbehinderungen für die volle Valenzbetätigung betrachten, kommen hier für die Bildung von Verbindungen zwei Momente in Betracht:

1. Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzkraftfelder durch die Stellung, der beiden OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppen, welche die Träger der Valenzkraftfelder sind, im Molekül, im Sinne obiger Ausführungen.

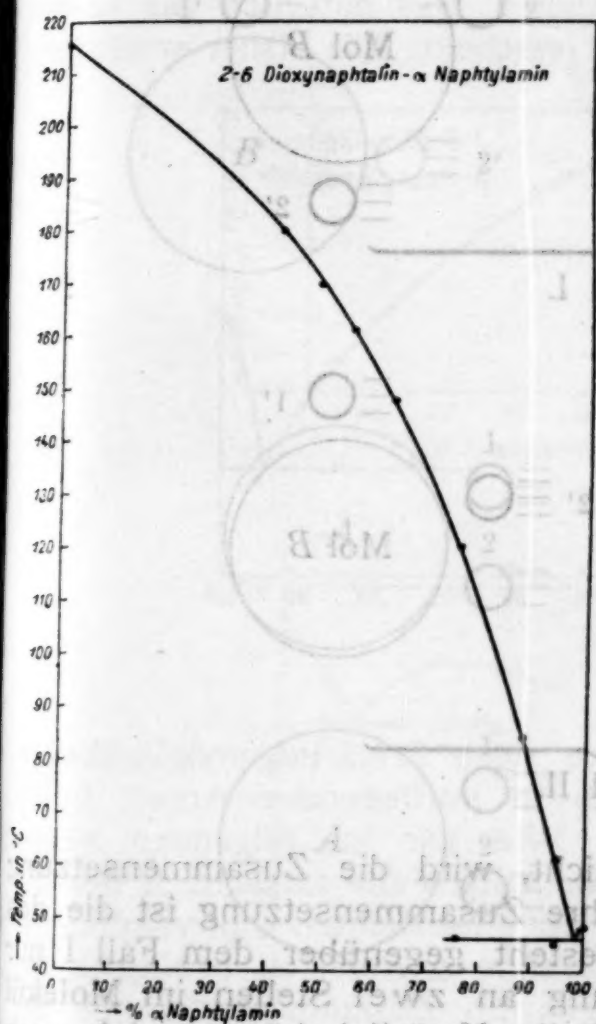


Fig. 13.

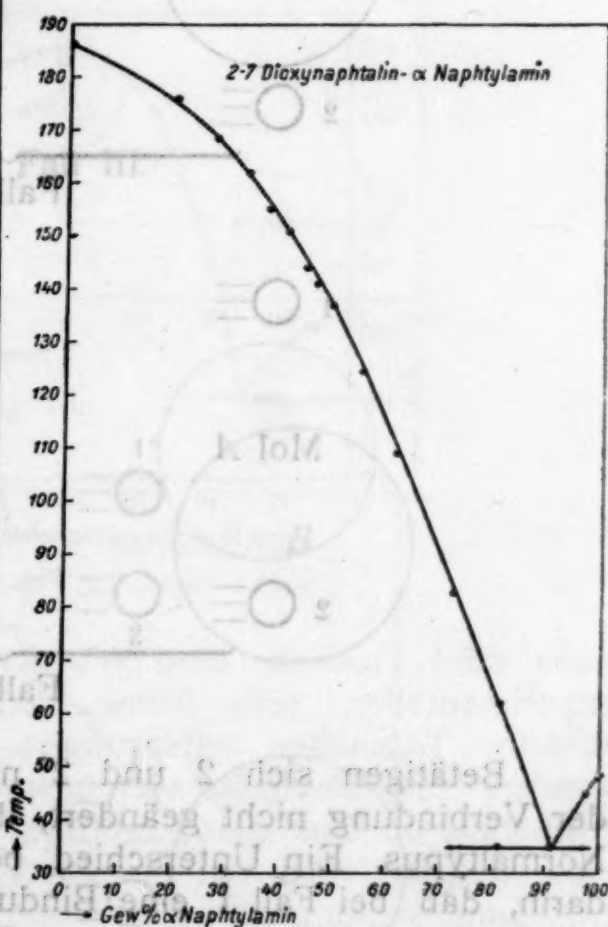


Fig. 14.

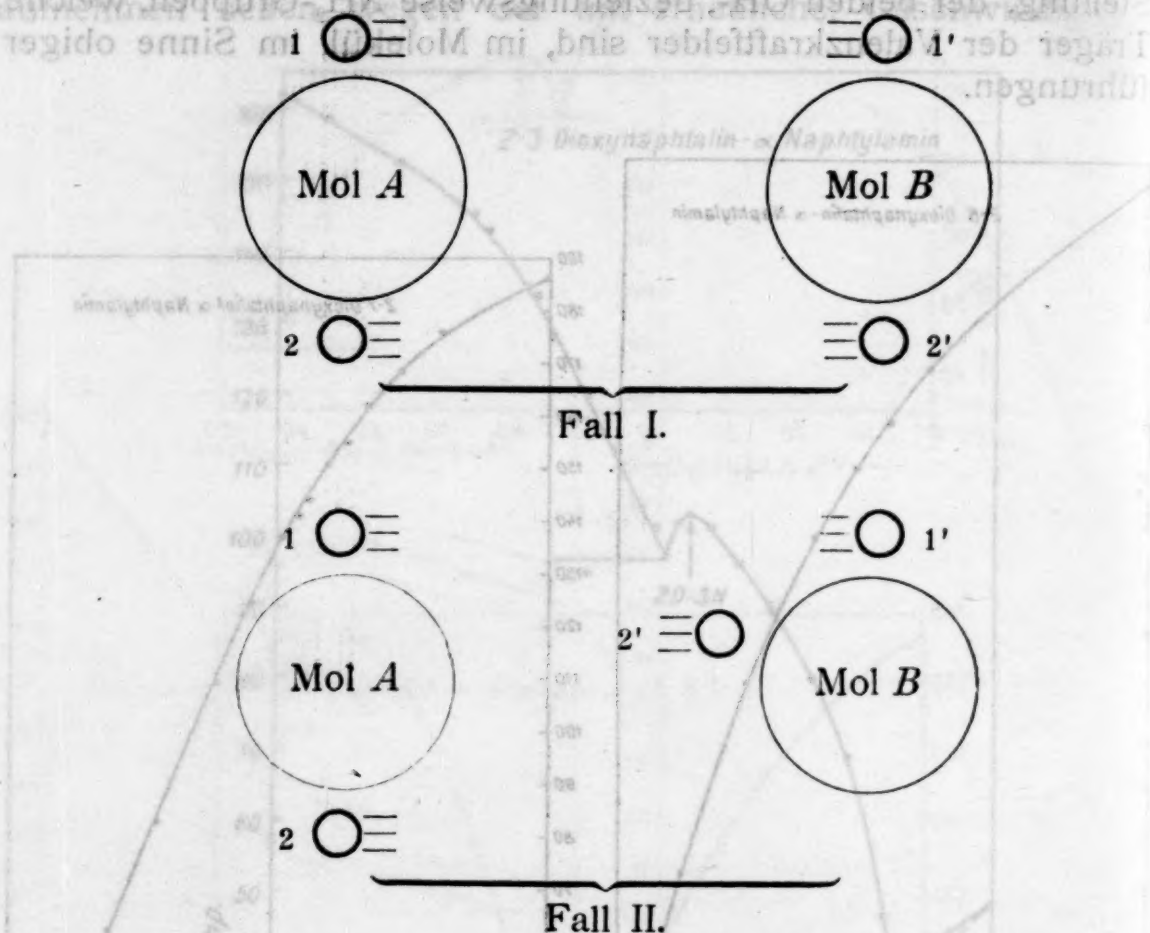
2. Im Hinblick auf die Tatsache, daß je zwei Valenzkraftfelder, die räumlich an verschiedenen Stellen der beiden Moleküle sich befinden, sich gegenseitig zu binden haben, die Notwendigkeit einer ausreichenden »Spannweite« der beiden Valenzkraftfelder auf den Molekülen beider Molekülkategorien.

Einige Werte mögen die Bedeutung letzterer aus experimentellen Beobachtungen abgeleiteten¹ These klar machen.

¹ Vgl. XXII. Mitteilung R. Kremann und Strohschneider, Monatshefte für Chemie, 39, 505, 1918, beim gegenseitigen Verhalten der Dioxybenzole und Phenylendiamine.

In dem beistehend verbildlichten Fall I sind die Spannungsweitenverhältnisse der Valenzkraftfelder 1 und 1' und 2 und 2' beider Moleküllarten so günstig, daß die Bindung an zwei Stellen erfolgen kann.

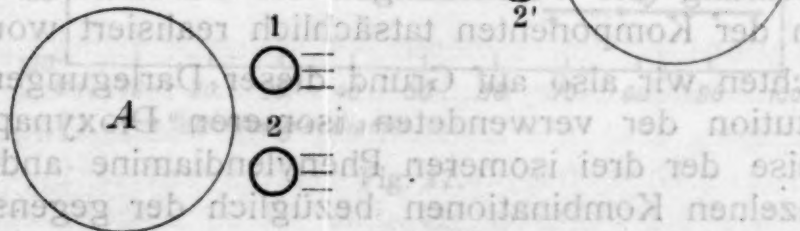
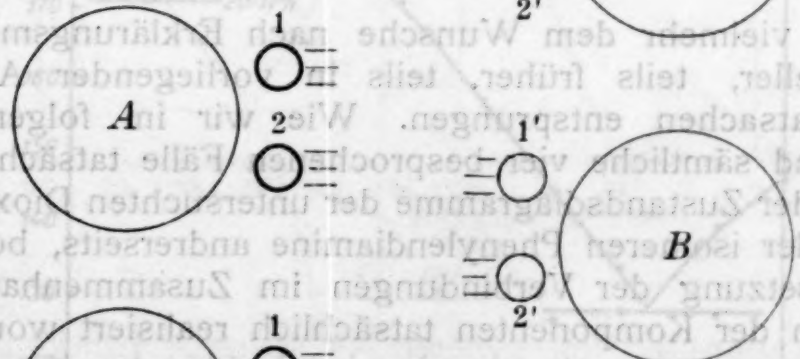
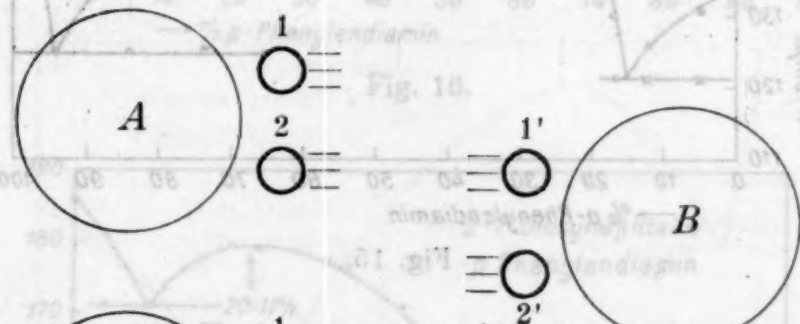
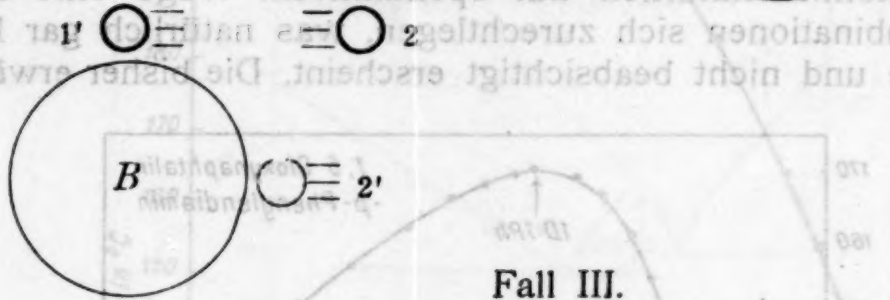
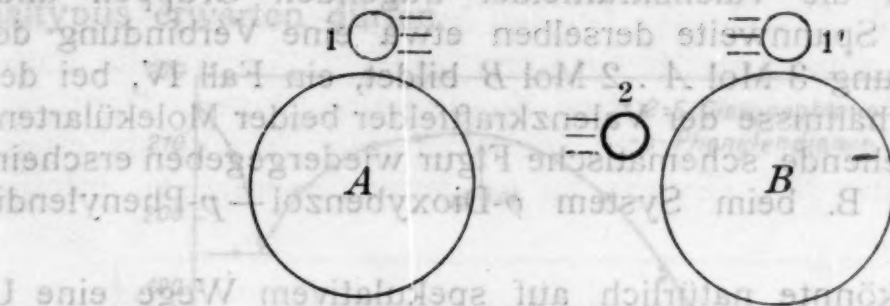
Im Falle II ist die Spannweite der Valenzkraftfelder 1' und 2' des Mol B ungünstig gegenüber der der Valenzkraftfelder 1 und 2 des Moleküls A. Es ist a priori also nur Absättigung von 1 und 1' wahrscheinlich.



Betätigen sich 2 und 2' nicht, wird die Zusammensetzung der Verbindung nicht geändert, ihre Zusammensetzung ist die des Normaltypus. Ein Unterschied besteht gegenüber dem Fall I nur darin, daß bei Fall I eine Bindung an zwei Stellen im Molekül erfolgt, bei Fall II nur an einer Stelle. Natürlich können sich auch die im Falle II unbetätigten Kraftfelder 2 und 2' valenz-chemisch durch Aufnahme weiterer Moleküle von B, beziehungsweise A betätigen.

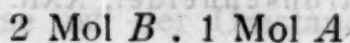
Die Art dieser Betätigung hängt von der jeweiligen Art und dem jeweiligen Betrage der oben erörterten sterischen Valenzbehinderung ab. So kann man sich im besonderen z. B. vorstellen, daß im Molekül A die beiden Valenzkraftfelder 1 und 2 räumlich voneinander sehr weit entfernt sind — wie es bei Fall I und II gezeichnet ist — sich sterisch also gegenseitig nicht behindern und sich jedes für sich betätigen können. Es ist dann ganz gut denkbar, daß das Mol A noch ein zweites Mol B bindet, genauer,

daß das bisher nach Fall II unbetätigte Valenzkraftfeld 2 des Mol A mit einem Valenzkraftfeld 1' oder 2' eines zweiten Mol B sich



Fall IV.

verkettet. Es würde also ein Fall III resultieren, d. h. also eine Verbindung der Zusammensetzung



entstehen, was z. B. im System *p*-Dioxybenzol—*o*-Phenylendiamin beobachtet wurde.¹

Ebensogut ist es möglich, daß sich z. B. bei entsprechender Stellung der die Valenzkraftfelder tragenden Gruppen und entsprechender Spannweite derselben etwa eine Verbindung der Zusammensetzung 3 Mol *A* · 2 Mol *B* bildet, ein Fall IV, bei dem die Bindungsverhältnisse der Valenzkraftfelder beider Molekülararten etwa durch vorstehende schematische Figur wiedergegeben erscheint, ein Fall, der z. B. beim System *o*-Dioxybenzol—*p*-Phenylendiamin¹ vorliegt.

Man könnte natürlich auf spekulativem Wege eine Unzahl solcher Kombinationen sich zurechtlegen, was natürlich gar keinen Zweck hätte und nicht beabsichtigt erscheint. Die bisher erwähnten

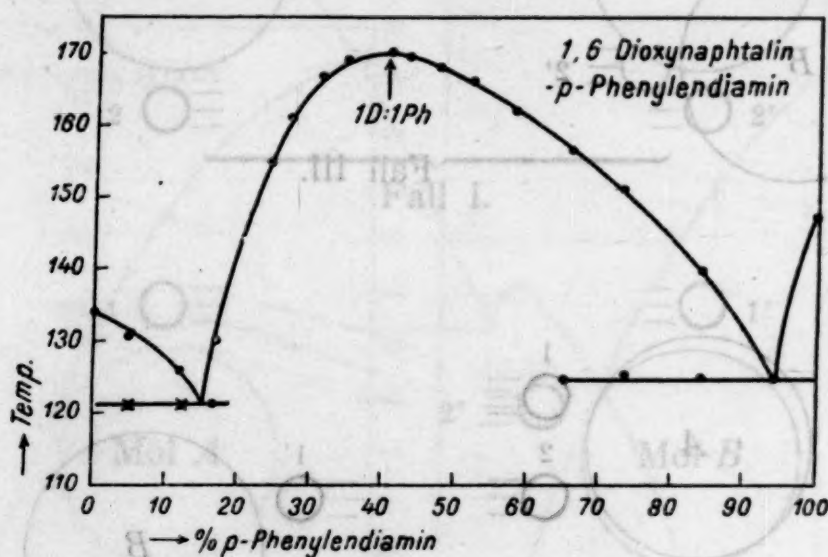


Fig. 15.

Fälle sind vielmehr dem Wunsche nach Erklärungsmöglichkeiten experimenteller, teils früher, teils in vorliegender Arbeit beobachteter Tatsachen entsprungen. Wie wir im folgenden sehen werden, sind sämtliche vier besprochenen Fälle tatsächlich bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme der untersuchten Dioxynaphtaline einerseits, der isomeren Phenylendiamine andererseits, bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen im Zusammenhang mit der Konstitution der Komponenten tatsächlich realisiert worden.

Betrachten wir also auf Grund dieser Darlegungen einerseits, der Konstitution der verwendeten isomeren Dioxynaphtaline, beziehungsweise der drei isomeren Phenylendiamine andererseits, die bei den einzelnen Kombinationen bezüglich der gegenseitigen Verbindungsfähigkeit möglichen Fälle.

Beginnen wir bei den Systemen mit *p*-Phenylendiamin als einer Komponente, wo die beiden NH_2 -Gruppen die möglichst größte Spannweite haben.

¹ R. Kremann und Strohschneider, XXII. Mitt. Monatshefte für Chemie, 39, 515, 1918.

Gegenüber den Dioxynaphtalinen, in denen die OH-Gruppen räumlich weit entfernt sind, die OH-Gruppen also eine Spannweite der gleichen Dimensionierung haben, als der Spannweite der NH_2 -Gruppen des Diamins entspricht, werden wir Verbindungen des Normaltypus erwarten dürfen.

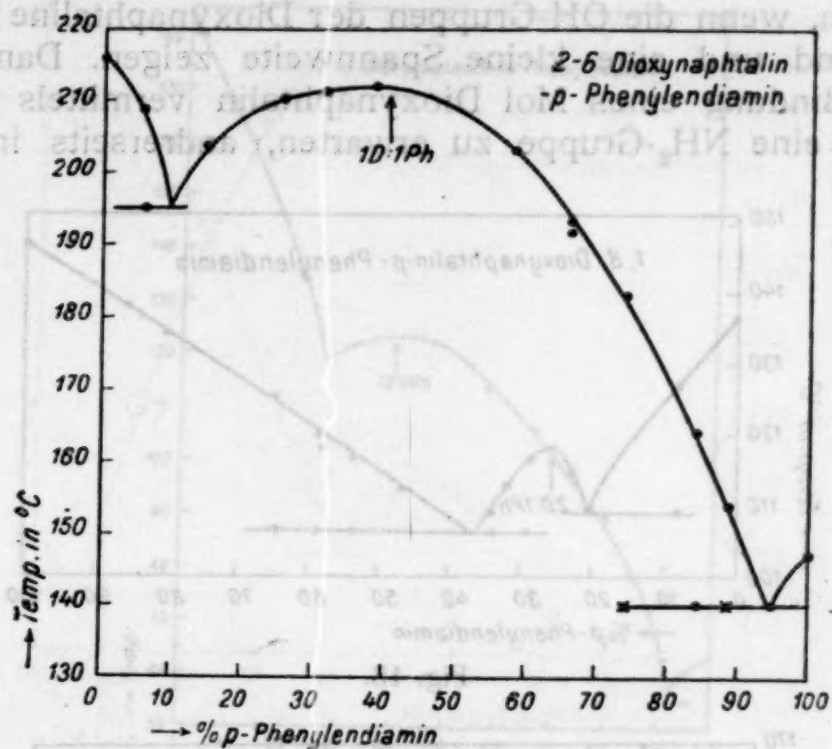


Fig. 16.

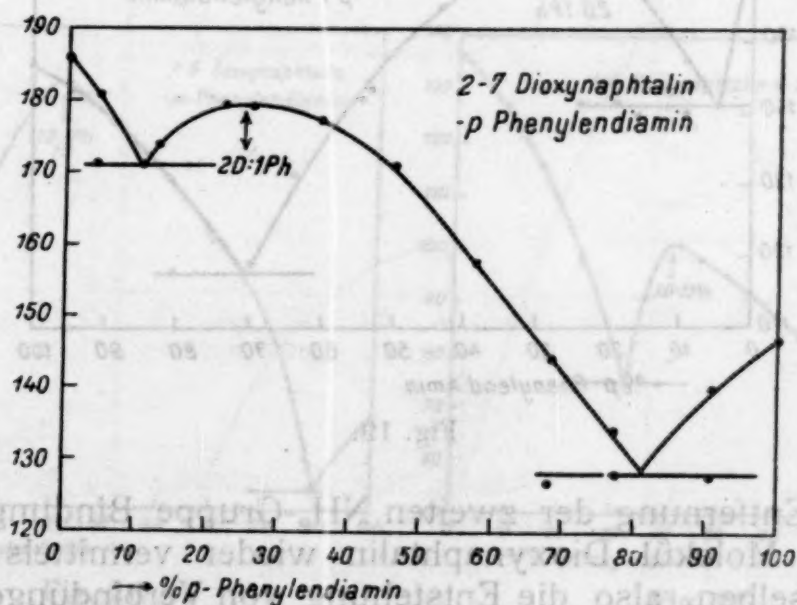


Fig. 17.

In der Tat geben die Dioxynaphtaline 1—6 und 2—6 mit p-Phenylendiamin, wie die Figuren 15 und 16 es zeigen, äquimolekulare Verbindungen, da hier die Spannweite der OH-Gruppen die möglichst größte ist.

Auch bei dem Isomeren 2—7 könnte man a priori ein gleiches erwarten. Möglicherweise ist der Umstand, daß das sterisch be-

hindernd wirkende Brückenkohlenstoffatom von beiden OH-Gruppen in gleicher Entfernung sich befindet, die Ursache, daß hier ein anderer Verbindungstypus und zwar 2 Dioxynaphtalin . 1 Phenylendiamin vorliegt, der dem oben skizzierten Fall III entspricht, wie Fig. 17 es zeigt. Dieser Fall ist ferner bei den Systemen mit *p*-Phenylendiamin zu erwarten, wenn die OH-Gruppen der Dioxynaphtaline nahe beisammen sind und eine kleine Spannweite zeigen. Dann ist also einerseits Bindung eines Mol Dioxynaphtalin vermittels einer OH-Gruppe an eine NH_2 -Gruppe zu erwarten, andererseits infolge der

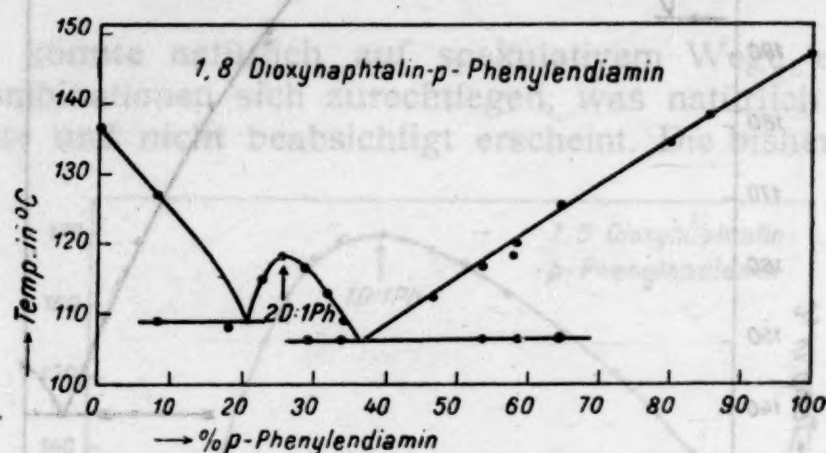


Fig. 18.

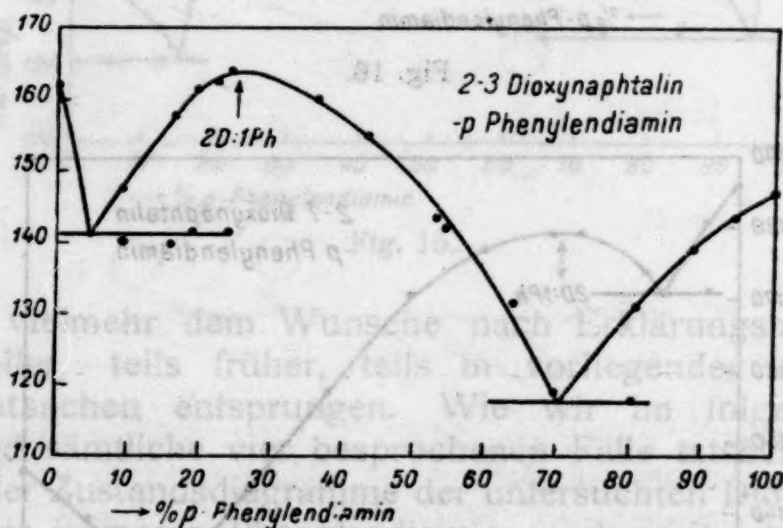
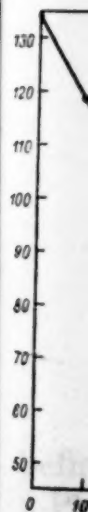


Fig. 19.

räumlichen Entfernung der zweiten NH_2 -Gruppe Bindung dieser an ein zweites Molekül Dioxynaphtalin wieder vermittels einer OH-Gruppe desselben, also die Entstehung von Verbindungen der Zusammensetzung: 2 Dioxynaphtalin . 1 *p*-Phenylendiamin. Tatsächlich geben auch, wie die Figuren 18 und 19 es zeigen, die in dieser Hinsicht typisch konstituierten Dioxynaphtaline 1—8 und 2—3 Verbindungen dieses Typus. Wie bereits erwähnt, gibt auch das 2—7-Dioxynaphtalin mit *p*-Phenylendiamin, wie Fig. 17 es zeigt, eine Verbindung des gleichen Typus.

Im *m*-Phenylendiamin, wo die Spannweite der NH_2 -Gruppen kleiner ist, ist es hingegen unwahrscheinlich, daß es zur Bildung

von
daß
Grup
Dem



gleich
Fall I
lich d
beider
In bei
Dies e
bis 25
isomer

von Verbindungen dieses Typus kommt, da nicht anzunehmen ist, daß die zweite NH_2 -Gruppe, nachdem die erste sich mit einer OH-Gruppe verkettet hat, sich valenz-chemisch weiter betätigen kann. Demgemäß ist bei Dioxynaphtalinen, bei denen die Spannweite

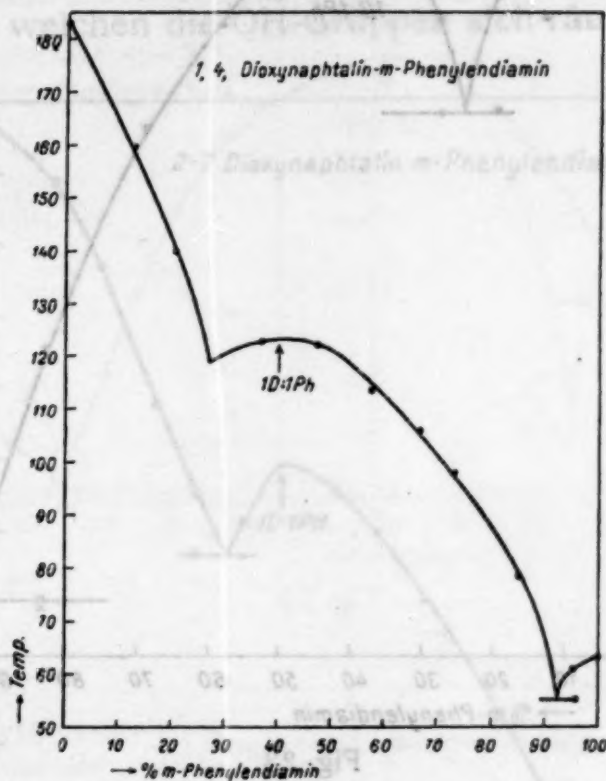


Fig. 20.

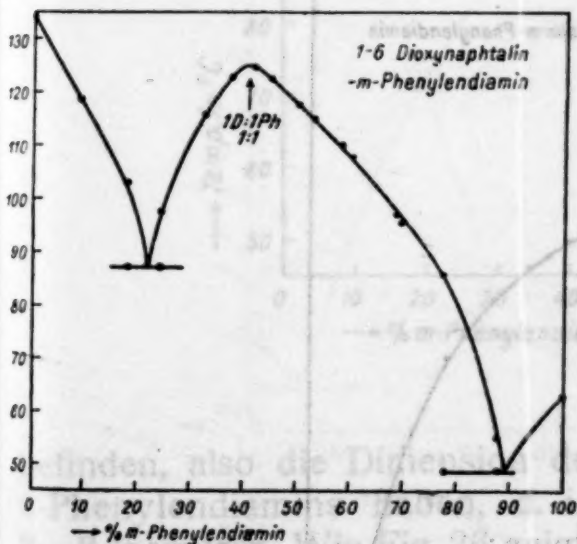


Fig. 21.

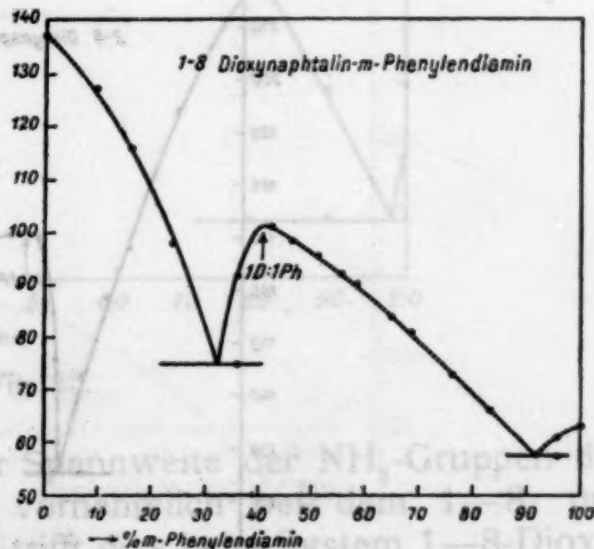


Fig. 22.

gleicher Dimension ist, wie dem *m*-Phenylendiamin entspricht, der Fall I zu erwarten, bei den anderen Dioxynaphtalinen wahrscheinlich der oben erwähnte Fall II, bei dem also je ein Valenzkraftfeld beider Komponenten sich betätigt und das zweite unbetätigt bleibt. In beiden Fällen werden äquimolekulare Verbindungen resultieren. Dies ergibt denn auch das Experiment, indem, wie die Figuren 20 bis 25 es zeigen, *m*-Phenylendiamin mit allen sechs untersuchten isomeren Dioxynaphtalinen äquimolekulare Verbindungen bildet.

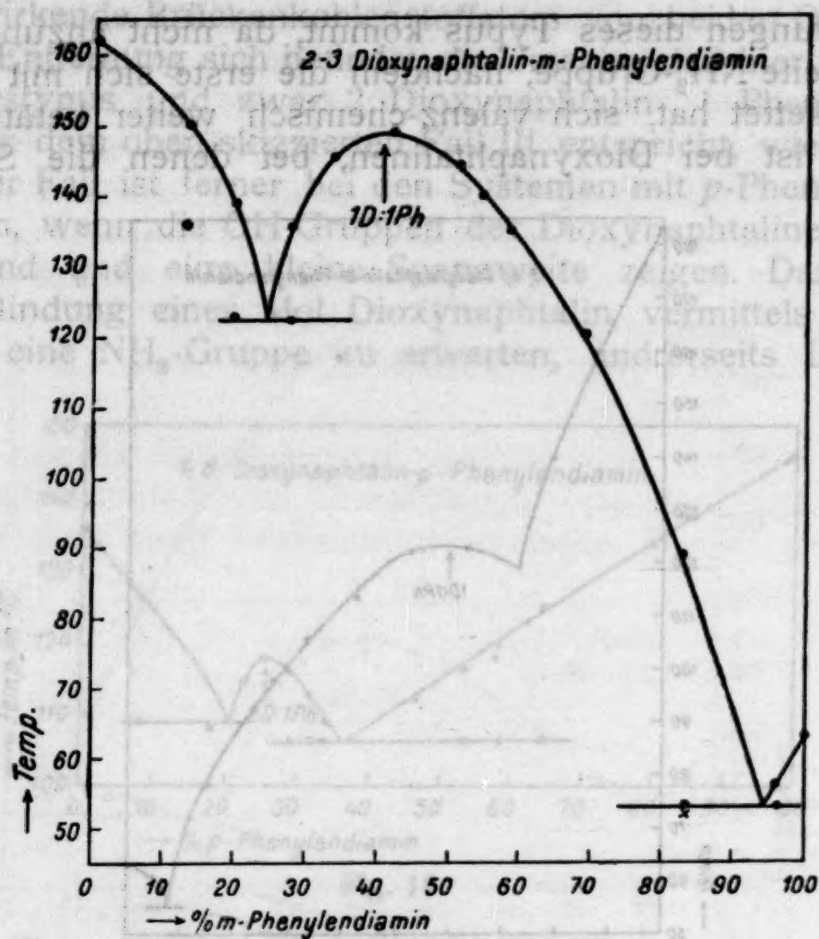


Fig. 23

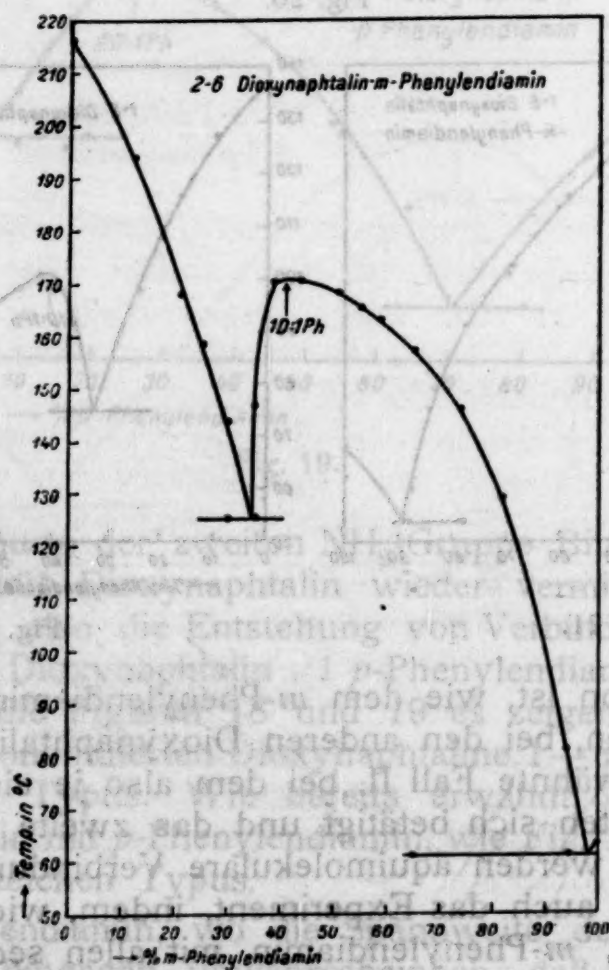


Fig. 24.

der
mol
ster
OH
nap

befin
o-Ph
2—3
naph
auch
wie
Zust
hier
setzu
Kurv
er
Grup

Bei den Systemen mit *o*-Phenylendiamin, wo die Spannweite der beiden NH_2 -Gruppen die kleinste ist, ist die Bildung von äquimolekularen Verbindungen vom Normaltypus (Fall I — oder infolge sterischer Valenzbehinderung der benachbarten NH_2 -, beziehungsweise OH-Gruppen auch Fall II) möglich bei denjenigen isomeren Dioxynaphtalinen, bei welchen die OH-Gruppen sich räumlich am nächsten

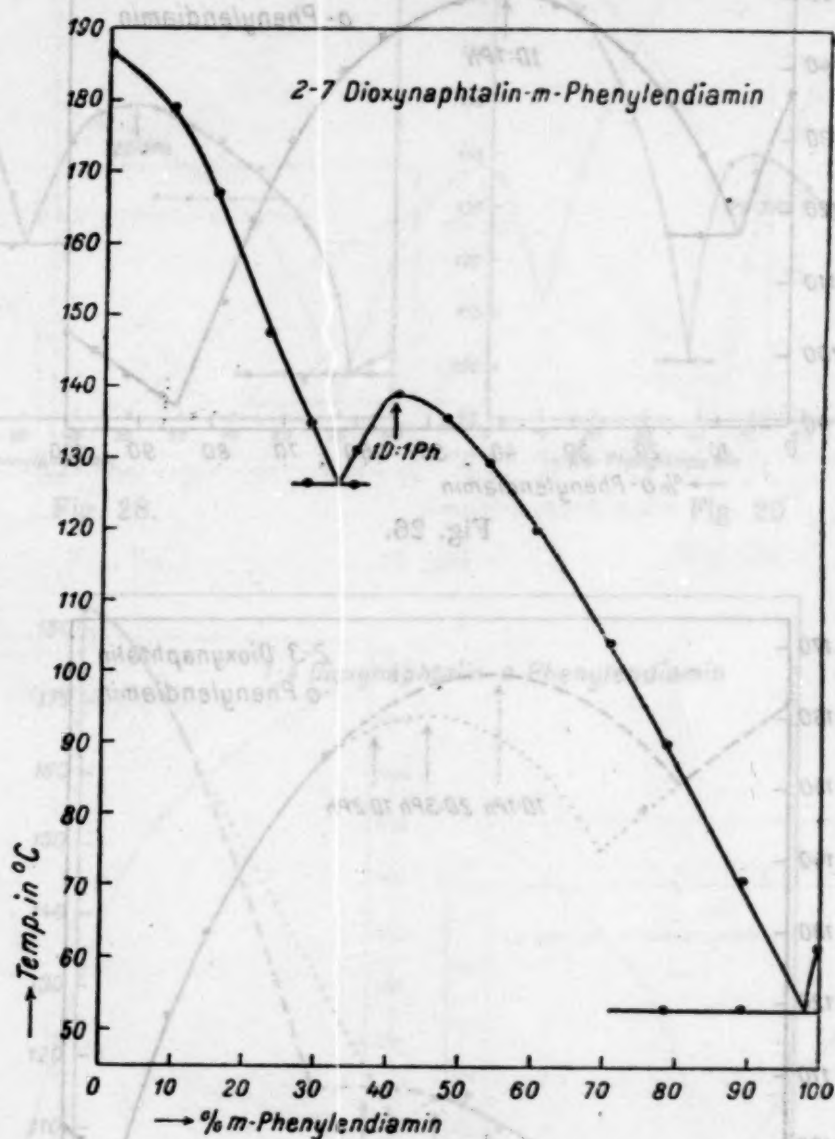


Fig. 25.

befinden, also die Dimension der Spannweite der NH_2 -Gruppen des *o*-Phenylendiamins haben, d. i. vornehmlich bei dem 1—8- und 2—3-Isomeren. Wie Fig. 26 zeigt, trifft dies beim System 1—8-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin zu. Ein gleiches ist nach den Versuchen auch beim System 2—3-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin möglich, wie die gestrichelte Kurve der Fig. 27 es zeigt, doch läßt sich das Zustandsdiagramm nur unvollständig ausarbeiten, so daß für die hier sicher vorliegende Verbindung noch eine andere Zusammensetzungsmöglichkeit — entsprechend dem Verlauf der punktierten Kurve — offen bleibt.

Bei den Dioxynaphtalinen, bei denen die Spannweite der OH-Gruppen eine größere ist, so bei 1—4, 1—6, 2—6 und 2—7, ist

die Möglichkeit des Falles IV denkbar, die Bildung der Verbindungen des Typus:

2 Dioxynaphtalin—3 *o*-Phenylendiamin.

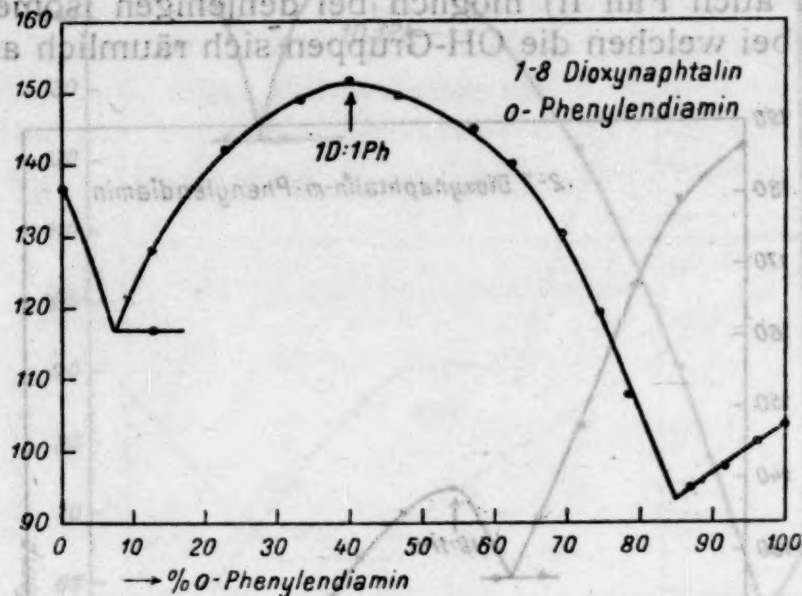


Fig. 26.

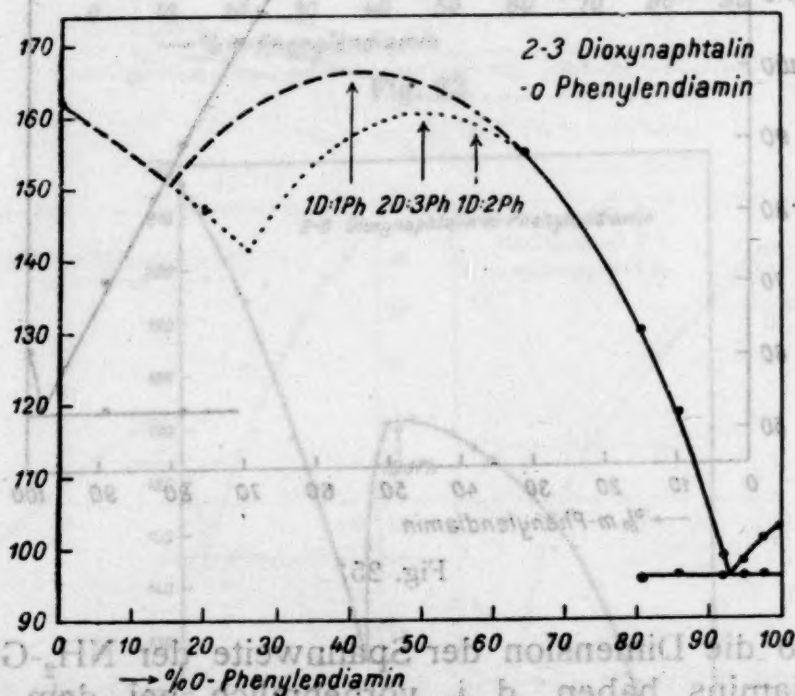


Fig. 27.

Wie die Figuren 28 und 29 es zeigen, geben tatsächlich 2—6- und 2—7-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin Verbindungen dieses Typus.

Im System 1—4-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin, das nicht vollständig ausgearbeitet werden konnte, ist, wie Fig. 30 es zeigt, nach der Lage der realisierbaren Teile des Zustandsdiagramms die Bildung der gleichen Verbindung wohl möglich, doch kann deren Zusammensetzung ebenso gut und sogar wahrscheinlicher die äqui-

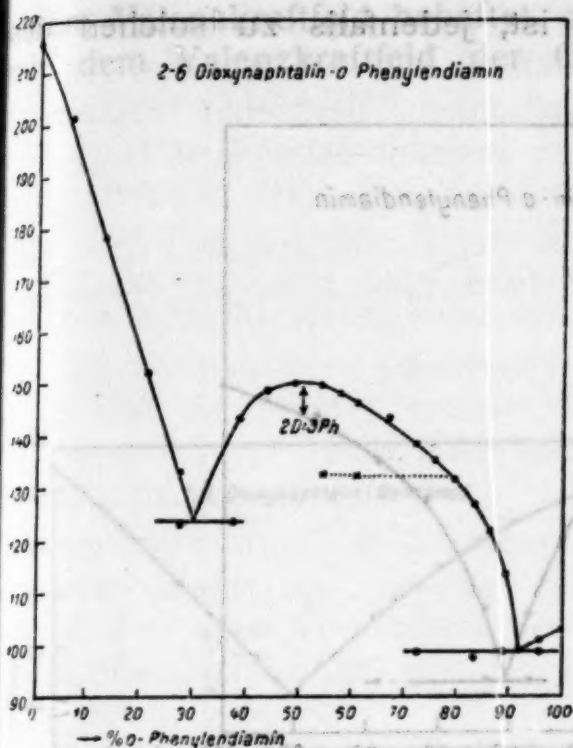


Fig. 28.

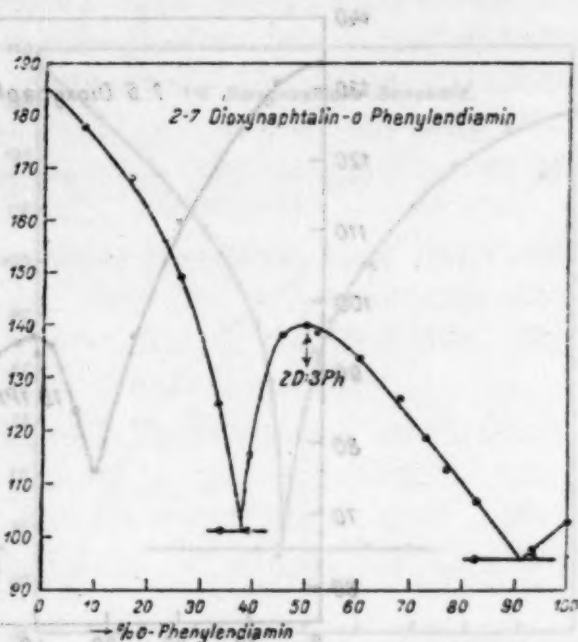


Fig. 20

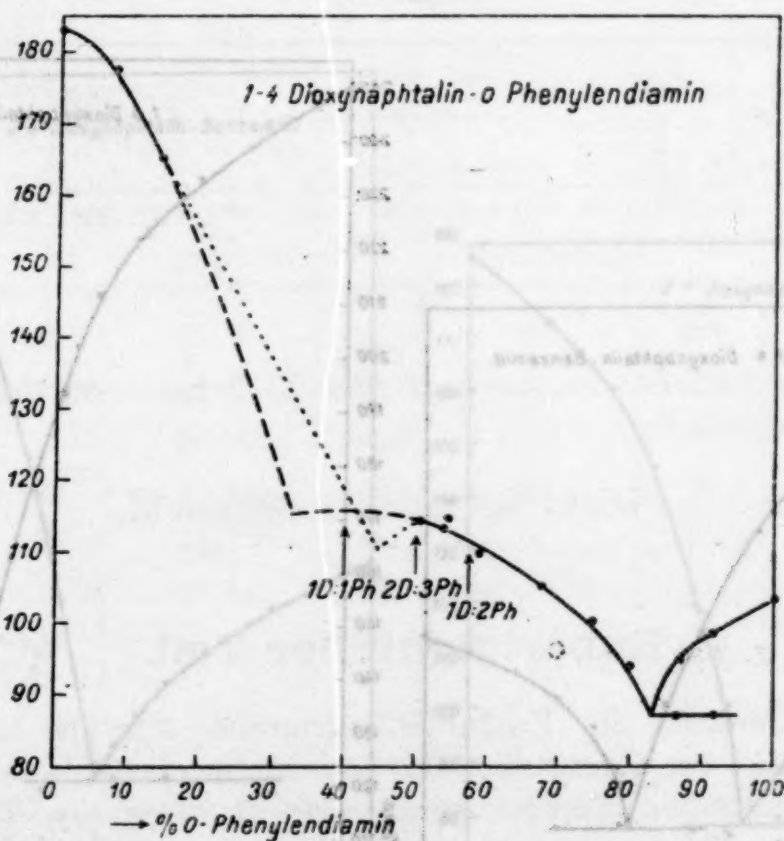


Fig. 30.

molekulare sein, welchem Typus die Verbindung im System 1—6-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin einwandfrei entspricht, wie Fig. 31 es zeigt.

Es kommt also in diesem letztgenannten System nicht zu Bindungsverhältnissen des Falles IV, sondern vielmehr, da der

Normalfall I sehr unwahrscheinlich ist, jedenfalls zu solchen des Falles II.

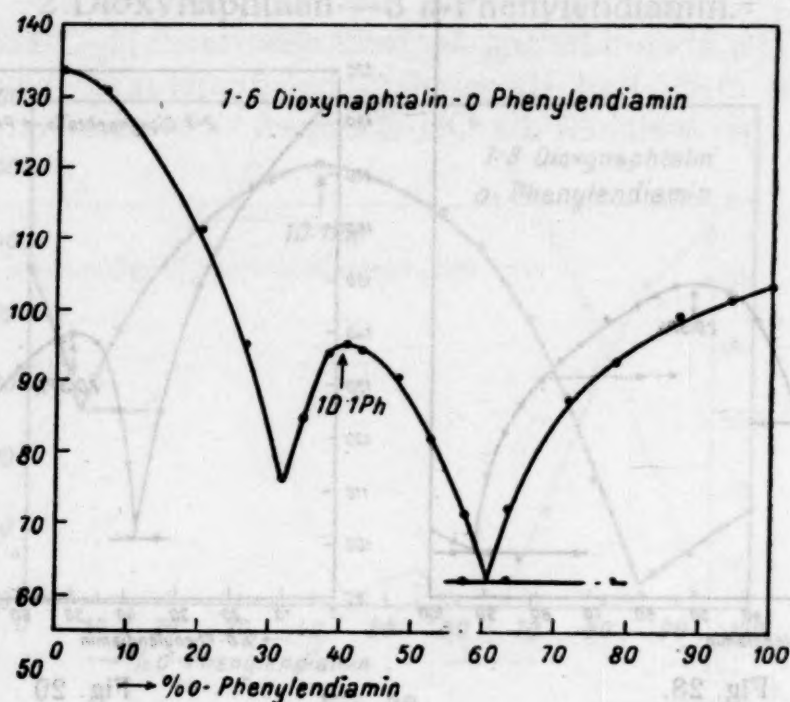


Fig. 31.

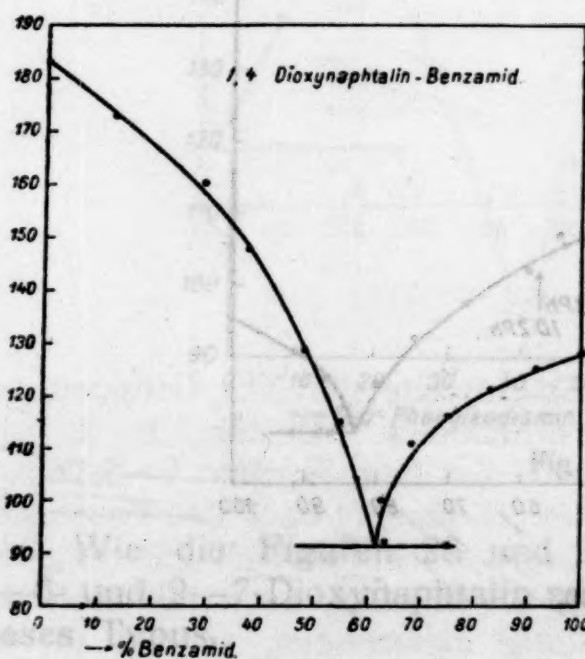


Fig. 32

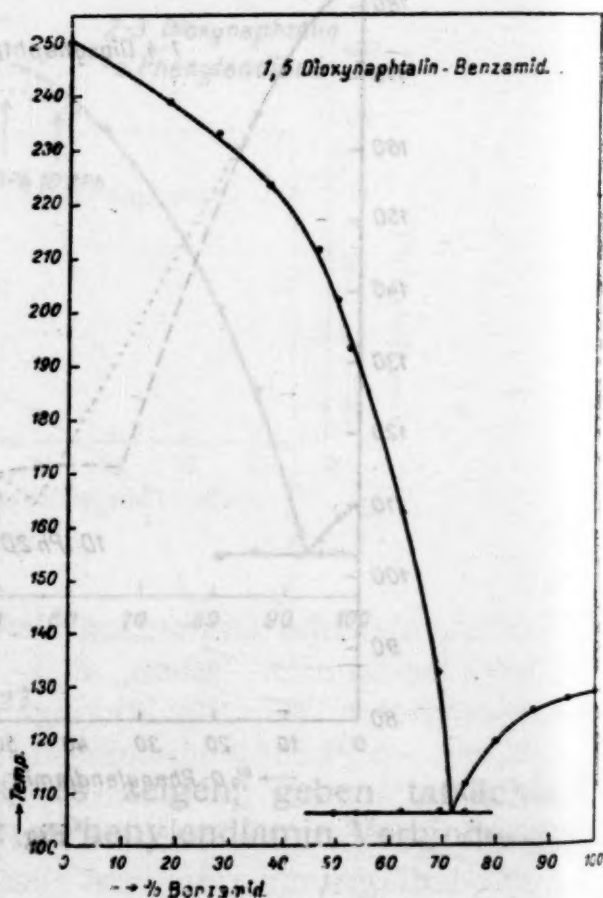


Fig. 33.

Schließlich haben wir die Zustandsdiagramme von Benzamid mit den eingangs erwähnten sieben Dioxynaphtalinen untersucht. Im Benzamid ist außer der Aminogruppe a priori die CO-Gruppe mit

nen des einem Valenzkraftfeld behaftet, das grundsätzlich die Fähigkeit hat, mit dem Valenzkraftfeld der OH-Gruppe von Phenolen sich zu

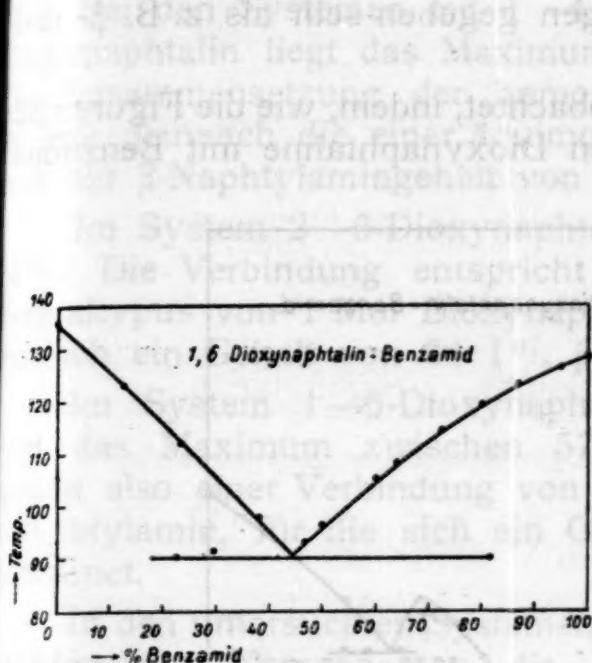


Fig. 34.

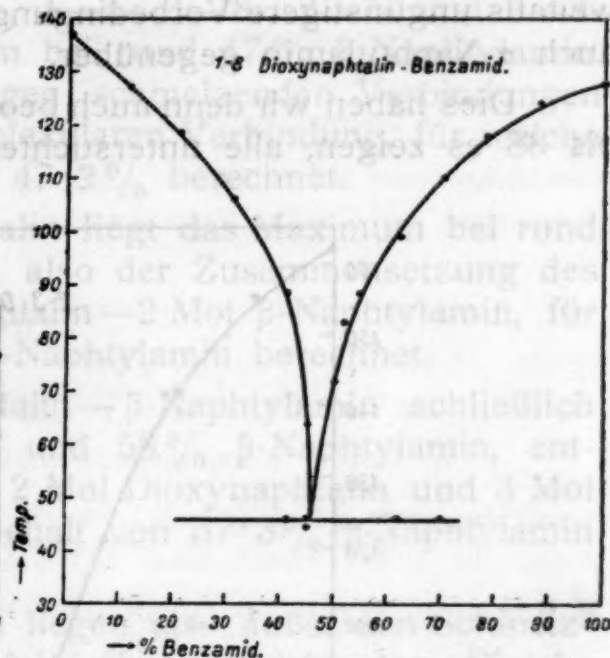


Fig. 35.

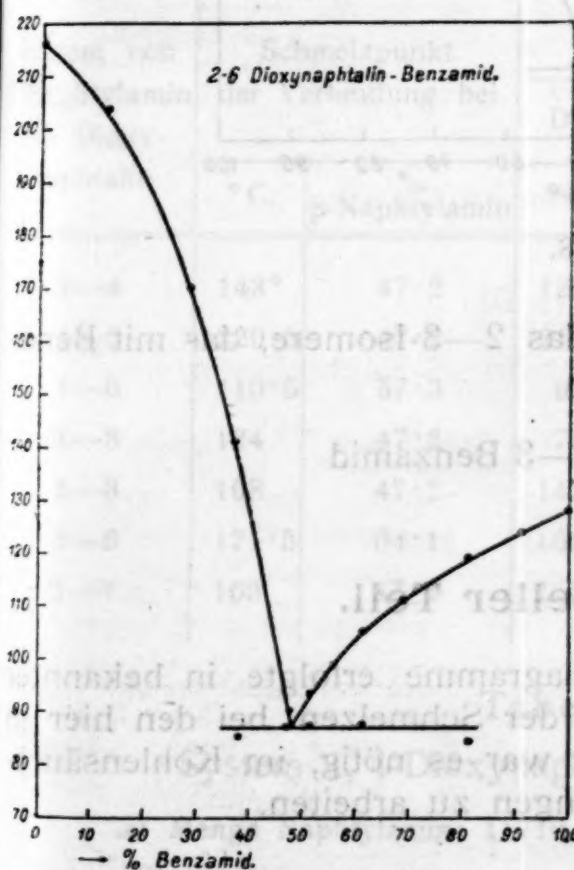


Fig. 36.

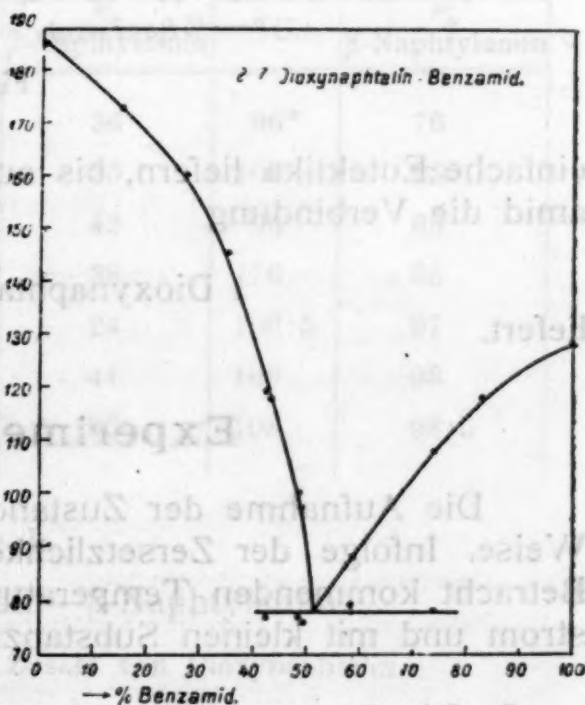


Fig. 37.

binden. Letzteres ist aber schon durch bloße Anwesenheit der elektronegativen Phenylgruppe in ihrer Wirksamkeit geschwächt, eine weitere Schwächung der Wirksamkeit der Valenzkraftfelder

beider Gruppen der CO- und NH₂-Gruppe resultiert aus dem Umstande ihrer unmittelbaren Nachbarschaft. Es werden daher für die Verbindungsfähigkeit von Dioxynaphtalinen Benzamid gegenüber weitaus ungünstigere Vorbedingungen gegeben sein als z. B. β - und auch α -Naphtylamin gegenüber.

Dies haben wir denn auch beobachtet, indem, wie die Figuren 32 bis 38 es zeigen, alle untersuchten Dioxynaphtaline mit Benzamid

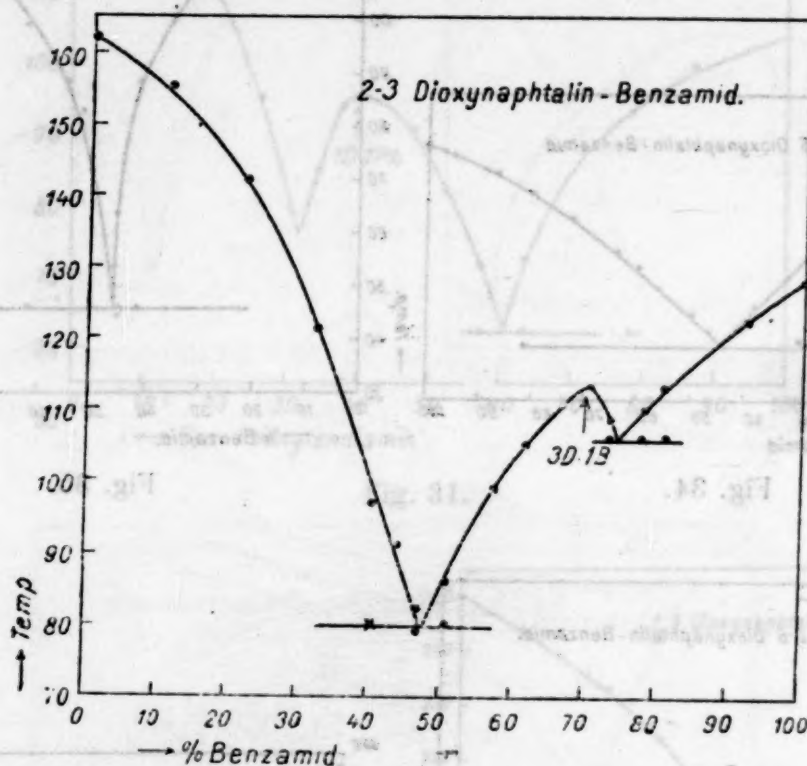


Fig. 38.

einfache Eutektika liefern, bis auf das 2—3-Isomere, das mit Benzamid die Verbindung

1 Dioxynaphtalin—3 Benzamid

liefert.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme erfolgte in bekannter Weise. Infolge der Zersetzlichkeit der Schmelzen bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen war es nötig, im Kohlensäurestrom und mit kleinen Substanzmengen zu arbeiten.

I. Die Systeme der sieben isomeren Dioxynaphtaline mit β -Naphtylamin.

Die in den Figuren 1 bis 7 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis VII wiedergegeben. Wie man sieht, ist der Habitus dieser Zustandsdiagramme grundsätzlich der

gleiche. Außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten liegt ein durch ein mehr oder weniger abgeflachtes Maximum gehender Ast des Zustandsdiagramms vor.

Bei den Systemen mit 1—4-, 1—5-, 1—8-, 2—7- und 2—3-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 47% β -Naphtylamin. Die Zusammensetzung der homogen schmelzenden Verbindungen ist hier demnach die einer äquimolekularen Verbindung, für welche sich ein β -Naphtylamingehalt von 47·2% berechnet.

Im System 2—6-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 64%. Die Verbindung entspricht also der Zusammensetzung des Normaltypus von 1 Mol Dioxynaphtalin—2 Mol β -Naphtylamin, für die sich ein Gehalt von 64·1% β -Naphtylamin berechnet.

Im System 1—6-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin schließlich liegt das Maximum zwischen 57 und 58% β -Naphtylamin, entspricht also einer Verbindung von 2 Mol Dioxynaphtalin und 3 Mol β -Naphtylamin, für die sich ein Gehalt von 57·3% β -Naphtylamin berechnet.

In den untersuchten Systemen liegen also außer den Schmelzpunkten der Komponenten die folgenden nonvarianten Gleichgewichtspunkte vor:

System von β -Naphtylamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindungen mit			
			Dioxynaphtalin bei		β -Naphtylamin bei	
	°C.	% β -Naphtylamin	°C.	% β -Naphtylamin	°C.	% β -Naphtylamin
1—4	143°	47·2	125°	36	96°	76
1—5	229·5	47·2	212	35	107	95
1—6	110·5	57·3	92·0	42	96	65
1—8	124	47·2	75	38	76	55
2—3	168	47·2	145	24	106·5	97
2—6	171·5	64·1	165	41	109	98
2—7	163	47·2	155	36	108	98·5

Tabelle 1.

System 1, 4-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.

a) Menge Naphtylamin: 1·710 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Naphtylamin	100·0	96·4	92·3	88·1	84·2	79·9	76·0
Temp. der prim. Krystallisation	111·0	110·0	109·0	105·0	103·0	100·0 ¹	98·0 ¹
Gewichtsprozent Naphtylamin	72·2	66·8	59·2	54·2	50·0		
Temp. der prim. Krystallisation	110·0	129·0	138·0	140·0	142·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 96°

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·170 g. Zusatz von Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	0·0	15·8	28·2	33·5	34·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	183·0	164·0	139·0	— ¹	— ¹

¹ Nicht mehr genau festzustellen.

c) Menge: Naphtylamin 0·710 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	50·0	42·8	38·5	35·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	142·0	141·0	131·0	125·0

Tabelle II.

System 1, 5-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.a) Menge: β -Naphtylamin 2·262 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	100·0	97·0	95·0	83·1	76·9	71·2	65·1
Temp. der prim. Krystallisation	111·0	109·0 ¹	109·0 ¹	149·0	174·5	193·0 ¹	206·0
Gewichtsprozent β -Naphtylamin	61·5	59·3	54·3	51·8	49·8	47·4	—
Temp. der prim. Krystallisation	214·0	217·0	225·0	228·0	228·5	—	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·0°b) Menge: 1, 5-Dioxynaphtalin 2·895 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	0·0	11·3	20·3	28·7	31·5	38·4	43·6
Temp. der prim. Krystallisation	250·0	247·0 ¹	239·0 ¹	232·0 ¹	227·0 ¹	224·0	228·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 212·0°

Tabelle III.

System 1, 6-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·193 g. Zusatz von Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	0·0	11·8	18·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	133·0	129·0	— ¹

¹ Nicht mehr zu bestimmen.

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·120 g. Zusatz von Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	17·6	26·8	34·1	40·8
Temperatur der primären Krystallisation.	125·0	113·0 ¹	103·0 ¹	94·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92°c) Menge: β -Naphtylamin 1·490 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	100·0	91·7	74·8
Temperatur der primären Krystallisation ..	111·0	110	— ¹

¹ War nicht mehr bestimmbar.

d) Menge: β -Naphtylamin 1.310 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	77.9	70.8	63.2	55.5	51.3	47.4
Temp. der primären Krystallisation..	107.0 ¹	103.0 ¹	106.0 ¹	110.0	107.0 ²	101.0 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 95° beziehungsweise 96°

2 „ „ „ „ bei 92° „ 91°

Tabelle IV.

System 1, 8-Dioxynaphtalin — β -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0.850 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ...	0.0	7.4	19.6	27.8	34.5	39.7
Temp. der primären Krystallisation..	137.0	135.0	125.0	110.0	93.0	109.5 ¹

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

b) Menge: β -Naphtylamin 1.802 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ..	100.0	93.2	86.9	80.0	72.4	58.5	53.6
Temp. der primären Krystallisation..	111.0	109.0	105.0	100.5	95.0	81.0	— 1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75.5°.

c) Menge: Dioxybenzol 0.530 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	39.6	47.1	48.4	51.0	53.5
Temperatur der primären Krystallisation	111.0 ¹	124.0	120.0 ²	111.0 ²	95.0 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

2 „ „ „ „ 76°

Tabelle V.

System 2, 3-Dioxynaphtalin — β -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1.770 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphthylamin .	0.0	2.7	8.2	15.3	22.0	27.4
Temp. der prim. Krystallisation ..	162.0	161.0	158.0	153.0	148.0 ¹	149.6 ¹
Gewichtsprozent β -Naphthylamin .	33.7	38.9	41.7	46.3	50.5	
Temp. der prim. Krystallisation ..	156.0	160.0	163.0 ¹	168.0	161.0	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 144°

b) Menge: β -Naphtylamin 1.230 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	100.0	90.4	80.6	70.4	62.7	49.5
Temp. der prim. Krystallisation ...	111.0	115.0	130.0	145.0	155.0	167.5

c) Menge: β -Naphtylamin 1.145 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin 98.4

Temperatur der primären Krystallisation .. 107.0

Tabelle VI.

System 2, 6-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.¹a) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 3·507 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ...	0·0	7·9	13·8	21·2
Temp. der primären Krystallisation..	216·0	206·0	201·0	193·0

¹ Dieses System mußte stückweise wegen eintretender Verharzung ausgearbeitet werden. Die sekundären Krystallisationen sind nicht exakt zu beobachten.

b) Menge: Dioxynaphtalin 3·220 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	24·9	28·3
Temperatur der primären Krystallisation	188·0	182·0

c) Menge: Dioxynaphtalin 3·220 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ...	31·4	35·3	39·8	42·4	44·0
Temp. der primären Krystallisation.	180·0	172·0	164·0	166·0	167·0

d) Menge: β -Naphtylamin 2·430 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ..	100·0	97·6	89·0	84·0	81·0	74·5	70·6
Temp. der primären Krystallisation	111·0	122·0 ¹	148·0	161·0	163·0	168·0	169·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109°

e) Menge: β -Naphtylamin 2·874 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	65·5	62·7	58·8	55·8
Temperatur der primären Krystallisation.	170·8	171·0	170·7	170·5

Tabelle VII.

System 2, 7-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.a) Menge: Dioxynaphtalin 2·622 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	0·0	3·8	9·7	17·8	26·8	31·6
Temp. der primären Krystallisation.	186·0	183·0	179·0	172·0	164·0 ¹	160·0 ¹
Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	38·4	43·3	46·6			
Temp. der primären Krystallisation.	159·0	162·5	163·0			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 155° im Mittel.

b) Menge: β -Naphtylamin 3·030 g. Zusatz von Dioxybenzol.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	100·0	95·8	93·2	82·9	74·3	69·6
Temp. der primären Krystallisation.	111·0	112·0 ¹	116·0	130·5	144·0	151·0
Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	62·4	57·3	52·2			
Temp. der primären Krystallisation.	158·0	161·5	162·5			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 108°

II. Die Systeme von α -Naphtylamin mit den sieben isomeren Dioxynaphtalinen.

Wie aus den in den Tabellen VIII bis XIV wiedergegebenen und in den Figuren 8 bis 14 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, haben wir bei diesen Systemen grundsätzlich zwei Typen von Zustandsdiagrammen zu unterscheiden.

In den Systemen von α -Naphtylamin mit den Isomeren 1—5, 2—6 und 2—7 besteht das Zustandsdiagramm aus zwei Ästen, die sich in einem einfachen Eutektikum schneiden. Das Eutektikum hat die folgende Lage:

Im System von α -Naphtylamin mit

1—5-Dioxynaphtalin bei 44° und 95% α -Naphtylamin,

2—6-Dioxynaphtalin bei 46° und 98% α -Naphtylamin,

2—7-Dioxynaphtalin bei 35° und 91% α -Naphtylamin.

In den übrigen Systemen liegt im Zustandsdiagramm außer den Schmelzlinien der Komponenten ein dritter durch ein Maximum gehender, also einer homogen, schmelzenden Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vor.

Bei den Systemen von α -Naphtylamin mit 1—8- und 1—4-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 47% α -Naphtylamin, die Zusammensetzung der Verbindung entspricht also der äquimolekularen, für die sich nach obigem ein Gehalt von 47.2% α -Naphtylamin berechnet.

Bei den Systemen von α -Naphtylamin mit 2—3- und 1—6-Dioxynaphtalin liegt das Maximum zwischen 57 und 58% α -Naphtylamin; die homogen schmelzende Verbindung hat also die Zusammensetzung von

2 Dioxynaphtalin—3 α -Naphtylamin,

für welche sich ein Gehalt von 57.2% α -Naphtylamin berechnet.

Die Lage der nonvarianten Gleichgewichtspunkte in den letztgenannten vier Systemen ist die folgende:

Systeme von β -Naphtylamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		α -Naphtylamin bei	
	$^\circ\text{C.}$	% α -Naphtylamin	$^\circ\text{C.}$	% α -Naphtylamin	$^\circ\text{C.}$	% α -Naphtylamin
1—4	143°	47.2	129°	39	44°	94
1—6	84.5	57.2	76	53	43	92.5
1—8	76.5	47.2	74	45	41	84
2—3	103	57.2	97	54.5	35	87

Tabelle VIII.

System 1,4-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.a) Menge: Dioxynaphtalin 1.070 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0.0	11.5	19.6	29.6	39.6	43.7	46.5
Temp. der prim. Krystallisation	183.0	166.0 ¹	156.0 ²	144.0 ³	133.0 ²	138.0	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 129°² „ „ „ „ 128°³ „ „ „ „ 127°b) Menge: α -Naphtylamin 1.128 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100.0	94.1	85.5	77.3	66.3
Temperatur der primären Krystallisation..	48.3	44.0 ¹	86.0 ²	106.0	131.0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	56.4	49.9	47.6	45.5	—
Temperatur der primären Krystallisation..	139.0	142.0	143.0	—	—

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44.0°

Tabelle IX.

System 1,5-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.a) Menge: 1,5-Dioxynaphtalin 2.590 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0.0	16.9
Temperatur der primären Krystallisation..	250.0	— ¹

¹ Bei Zusatz bis 16% α -Naphtylamin tritt sofort starkes Absieden von α -Naphtylamin und Verschmierung der Schmelze ein, so daß die weitere Beobachtung unmöglich wurde.b) Menge: α -Naphtylamin 2.455 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100.0	93.8	82.1
Temperatur der primären Krystallisation.	48.3	66.5 ¹	163.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44.0°c) Menge: α -Naphtylamin 2.380 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	69.7	61.3	52.2	49.9	47.3	40.4
Temp. der primären Krystallisation..	192.0 ¹	210.0	224.0	226.0	228.0	234.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43.0°

Tabelle X.

System 1,6-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.a) Menge: 1,6-Dioxynaphtalin 1.160 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0.0	12.1	29.2	37.3	45.2	50.6
Temp. der primären Krystallisation..	134.0	125.0	113.0	102.0	91.0	84.0

b) Menge: α -Naphtylamin 1.280 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100.0	94.1	85.9	75.2	67.0	60.6
Temp. der primären Krystallisation..	48.5	46.5 ¹	64.0	76.0	81.5	84.0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	57.9	51.8	55.7			
Temp. der primären Krystallisation..	84.5	81.0 ²	83.5 ²			

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43.0°

2 „ „ „ „ 76.0°

Tabelle XI.

System 1, 8-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.

a) Menge: 1, 8-Dioxynaphtalin 2.670 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0.0	5.6
Temperatur der primären Krystallisation...	137.0	133.0

b) Menge: Dioxynaphtalin 1.888 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	22.5	31.6
Temperatur der primären Krystallisation...	118.5	102.0

c) Menge: α -Naphtylamin 2.742 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100.0	89.3	83.4	77.1	72.2	65.7
Temp. der primären Krystallisation..	48.3	46.0	41.0 ¹	52.0 ¹	58.0 ¹	67.0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	59.3	52.4	48.7	46.3	43.2	40.9
Temp. der primären Krystallisation..	70.5	75.0	76.0	75.0	82.0 ²	85.5 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41.5°

2 „ „ „ „ 74.5°

Tabelle XII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 2.977 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0.0	6.3	16.6	27.4	38.3
Temp. der primären Krystallisation ..	162.0	158.5	152.0	145.0	127.0

b) Menge: Dioxynaphtalin 2.624 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	29.5	36.5	43.2 ¹	48.1	53.2	55.7
Temp. der primären Krystallisation..	143.0	133.5	120.0	110.0	101.0	102.0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	57.2	60.2	64.7	68.7	75.1	
Temp. der primären Krystallisation..	103.0 ¹	101.0	96.0	90.0	80.0 ²	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 95.0°

2 „ „ „ „ 35.0°

c) Menge: α -Naphtylamin 3·208 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100·0	94·3	90·5	84·8
Temp. der primären Krystallisation	48·3	44·5	41·5	47·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°

d) Menge: α -Naphtylamin 1·616 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	80·0
Temperatur der primären Krystallisation..	69·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°

Tabelle XIII.

System 2, 6-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.

a) Menge 2, 6-Dioxynaphtalin 2·599 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	8·13
Temperatur der primären Krystallisation..	216·0	— ¹

¹ Infolge Verharzung und Absieden von α -Naphtylamin nicht zu ermitteln.

b) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 2·16 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	21·1
Temperatur der primären Krystallisation ...	— ¹

¹ Infolge Verharzung und Abscheidung von α -Naphtylamin nicht zu ermitteln.

c) Menge: α -Naphtylamin 2·580 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin..	100·0	94·3	87·6	76·2	63·8	55·8	48·9
Temp. der primären Krystallisation	48·3	61·0 ¹	84·0	120·0 ²	148·0	161·0	170·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 45·0°

² „ „ „ „ „ „ „ 46·0°

d) Menge: α -Naphtylamin 1·140 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	42·8
Temperatur der primären Krystallisation....	180·0

Tabelle XIV.

System 2, 7-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.

a) Menge: 2, 7-Dioxynaphtalin 2·229 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	19·9	27·4	33·0
Temperatur der primären Krystallisation.	186·0	176·0	168·0	162·0

b) Menge: α -Naphtylamin 2·655 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin ...	100·0	97·5	90·7	81·4	72·3	61·4
Temp. der primären Krystallisation .	48·3	45·0	35·0	62·0 ¹	83·0	109·0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin ...	54·8	49·6	46·5	44·3	40·9	37·3
Temp. der primären Krystallisation .	124·5	137·0	141·0	144·0	151·0	155·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35·0°

III. Die Systeme von *p*-Phenylendiamin mit den drei isomeren Dioxynaphtalinen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen XV bis XIX tabelliert und in den Figuren 15 bis 19 graphisch dargestellt. Wie man sieht, zeigen alle Systeme außer den Schmelzlinien der Komponenten je einen durch ein, einer homogen schmelzenden Verbindung beider Komponenten entsprechendes Maximum gehenden Ast des Zustandsdiagramms. Das Maximum liegt bei den Systemen mit 1—8-, 2—3- und 2—7-Dioxynaphtalin bei rund 25% *p*-Phenylendiamin, entspricht also der Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Phenylendiamin . 2 Dioxynaphtalin für die sich dieser Gehalt von Phenylendiamin berechnet.

Bei den Systemen mit 2—6- und 1—6-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 40% Phenylendiamin, also bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Phenylendiamingehalt von 40·3% berechnet.

Die Lage der nonvarianten Gleichgewichtspunkte in den untersuchten binären Systemen ist die folgende:

System <i>p</i> -Phenylendiamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		<i>p</i> -Phenylendiamin bei	
	° C.	Phenylendiamin %	° C.	Phenylendiamin %	° C.	Phenylendiamin %
1—6	170°	40·3	121°	15	125°	95
1—8	118	25·0	109	21	106	37
2—3	164	25·0	141	4	118	70
2—6	212	40·3	195	10	140	95
2—7	180	25·0	171	10·5	129	81

Tabelle XV.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.a) Menge: Dioxynaphtalin 1·010 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	0·0	5·0	12·2	17·2	24·0
Temperatur der primären Krystallisation.	134·0	131·0 ¹	126·0 ¹	130·0 ¹	155·0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	27·3	31·2	34·9	40·5	
Temperatur der primären Krystallisation.	161·0	167·0	169·0	170·5	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 121·0°

b) Menge: Phenylendiamin 0·610 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	100·0	83·5	72·6	65·5	
Temperatur der primären Krystallisation ..	147·0	140·0 ¹	151·0 ¹	157·0 ¹	
Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	58·6	51·7	47·2	43·5	
Temperatur der primären Krystallisation...	162·0	166·0	168·0	169·5	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 125·0°

Tabelle XVI.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·232 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	6·1	14·4	25·3	31·2
Temperatur der primären Krystallisation.	216·0	209·0 ¹	204·0	210·0	211·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 195°

b) Menge: Dioxynaphtalin 0·810 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	5·8	7·4			
Temperatur der primären Krystallisation..	209·0	195·0 ¹			

¹ Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.c) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·870 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	88·7	83·8	73·8	65·8	57·2	52·0
Temp. der prim. Krystallisation.	147·0	154·0 ¹	164·0 ¹	183·0 ¹	193·0	203·0	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 140°.d) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·370 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	37·8						
Temperatur der primären Krystallisation	212·0						

Tabelle XVII.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·380 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	4·3	10·4	16·8
Temperatur der primären Krystallisation.	186·0	181·0 ¹	171·0 ²	—

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 171°

2 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·126 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	12·4	22·1	25·7	34·0
Temperatur der primären Krystallisation ...	174·0	179·5	179·5	—

c) Menge: Phenylendiamin 0·968 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	90·4	77·4	61·1
Temperatur der primären Krystallisation	147·0	140·0 ¹	134·0 ¹	—

d) Menge: Phenylendiamin 0·689 g.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	68·5	56·7	45·4	35·7
Temperatur der primären Krystallisation	145·0 ²	157·0	171·0	177·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 128°

2 » » » » 127°

Tabelle XVIII.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·880 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	8·3	17·7	34·2
Temperatur der primären Krystallisation	137·0	127·0 ¹	115·0 ²	109·0 ³

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109·0°

2 » » » » 108·0°

3 » » » » 106·0°

b) Menge: Phenylendiamin 0·458 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	32·0	28·8	25·4	22·9
Temperatur der primären Krystallisation...	113·0	117·0 ¹	118·0	115·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

c) Menge: Phenylendiamin 0·632 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	85·4	80·0	64·3	58·4	53·9	46·4
Temp. der prim. Krystallisation.	147·0	138·0	134·0	125·0 ¹	120·0 ¹	117·0 ¹	112·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106°

Tabelle XIX.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: 2, 3-Dioxynaphtalin 1·000 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	4·4	8·9	15·6	22·0
Temperatur der primären Krystallisation..	162·0	142·0	148·0 ¹	158·0 ¹	162·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 140 bis 142°

b) Menge: 2, 3-Dioxynaphtalin 0·860 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	18·8	24·0	36·2
Temperatur der primären Krystallisation..	161·5 ¹	164·0 ¹	160·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 142°c) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·185 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	94·2	88·6	80·3	69·8
Temperatur der primären Krystallisation..	147·0	144·0	139·0	131·0 ¹	119·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 118°d) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·578 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	63·6
Temperatur der primären Krystallisation....	132·0

e) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·980 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	53·3
Temperatur der primären Krystallisation....	143·0

f) Menge: Phenylendiamin 0·663 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	43·5
Temperatur der primären Krystallisation ...	155·0

IV. Die Systeme von *m*-Phenylendiamin mit den isomeren Dioxynaphtalinen.

Die Versuchsergebnisse, die in den Tabellen XX bis XXV wiedergegeben und in den Figuren 20 bis 25 zur graphischen Darstellung gebracht erscheinen, zeigen, daß bei allen untersuchten Systemen jeweils außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei rund 40% *m*-Phenylendiamin gehender, also einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Phenylendiamingehalt von 40·3% berechnet, entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vorliegt.

Die nonvarianten Gleichgewichtspunkte in diesen Systemen haben die folgende Lage:

System <i>m</i> -Phenylendiamin mit Dioxy- naphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		<i>m</i> -Phenylendiamin bei	
	° C.	Phenylendiamin %	° C.	Phenylendiamin %	° C.	Phenylendiamin %
1—4	124°	40·3	?	?	55°	92·5
1—6	125	40·3	87°	22	49	89
1—8	101	40·3	75	32	58	92
2—3	149	40·3	122	24	53	94
2—6	171	40·3	125	35	61	98
2—7	139	40·3	126	33	53	98

Tabelle XX.

System 1, 4-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·640 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin 0·0 12·0 19·8

Temperatur der primären Krystallisation.. 183·0 160·01 140·01

1 Bereits bei dem ersten Zusatz tritt eine von Gasentwicklung begleitete weitergehende Umsetzung ein, so daß diese Werte mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind.

b) Menge: Phenylendiamin 0·830 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin 100·0 95·4 85·5 73·4 66·4

Temperatur der primären Krystallisation .. 63·5 61·01 79·0 98·0 106·0

Gewichtsprozent Phenylendiamin 57·6 52·1 47·3 36·3

Temperatur der primären Krystallisation .. 113·52 120·02 122·03 123·03

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55·0°

2 Hier beginnt eine weitergehende chemische Reaktion in den Vordergrund zu treten, die sich unter Gasentwicklung, die zwischen 90 bis 100° beginnt, erfolgt.

3 Die Gasentwicklung erfolgt bereits bei tieferer Temperatur, und zwar von 68° angefangen.

Tabelle XXI.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·080 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin 0·0 9·0 18·3 24·7 32·2

Temperatur der primären Krystallisation.. 134·0 119·0 103·01 97·01 116·0

Gewichtsprozent Phenylendiamin 37·3 41·6 44·8 52·6 69·8

Temperatur der primären Krystallisation .. 123·0 125·0 123·0 115·0 96·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

b) Menge: Phenylendiamin 1·101 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	88·0	77·8	68·3	58·6	50·0
Temp. der primären Krystallisation...	63·0	55·0 ¹	86·0 ¹	97·0	110·0	118·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 49·0°

Tabelle XXII.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·447 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	95·7	91·0	82·6	76·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·0	61·0 ¹	58·0 ¹	66·0	73·0
Gewichtsprozent Phenylendiamin	68·2	65·0	58·5	55·4	55·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	81·0	84·0	90·0	92·0	95·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·260 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	8·7	15·8	24·1
Temperatur der primären Krystallisation	137·0	127·0	116·0	98·0

c) Menge: Dioxynaphtalin 1·207 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	35·6	41·8	46·0
Temperatur der primären Krystallisation...	92·0 ¹	101·0	98·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

Tabelle XXIII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·560 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	12·6	19·5	27·1	33·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	162·0	150·0	139·0 ¹	135·5 ¹	145·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 123°, beziehungsweise 122°

b) Menge: Phenylendiamin 1·210 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Dioxynaphtalin	100·0	96·0	82·8	69·5	57·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·0	56·0 ¹	89·0 ¹	120·0	135·0
Gewichtsprozent Dioxynaphtalin	54·0	51·1	46·3		
Temperatur der primären Krystallisation ..	140·0	144·0	149·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53·0°

Tabelle XXIV.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·320 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	11·4	20·9	24·5	30·1
Temperatur der primären Krystallisation...	216·0	194·0	168·0	159·0	144·1 ¹
Gewichtsprozent Phenylendiamin	34·9	38·3	43·5	47·8	
Temperatur der primären Krystallisation...	147·0 ¹	170·0	170·5	160·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 125°

b) Menge: Phenylendiamin 1·330 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	93·9	81·6	72·6	
Temperatur der primären Krystallisation....	63·0	81·0 ¹	129·0	146·0	
Gewichtsprozent Phenylendiamin	64·8	58·5	54·9	50·3	
Temperatur der primären Krystallisation....	157·0 ¹	163·0	165·0	168·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61·0°

Tabelle XXV.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·443 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	8·5	14·9	22·2	
Temperatur der primären Krystallisation....	186·0	179·5	167·0	148·0	
Gewichtsprozent Phenylendiamin	28·1	34·9	40·4	45·4	
Temperatur der primären Krystallisation ...	145·0 ¹	131·0 ¹	139·0	—	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 127°, beziehungsweise 126·5°

b) Menge: Phenylendiamin 1·100 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin..	100·0	88·7	78·0	70·0	60·4	52·6	47·0
Temp. der prim. Krystallisation ..	63·0	71·0 ¹	90·0 ¹	104·0	120·0	129·5	135·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53·0°

V. Die Systeme von *o*-Phenylendiamin mit den isomeren Dioxynaphtalinen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XXVI bis XXXI wiedergegeben und in den Figuren 26 bis 31 graphisch dargestellt. Für alle Zustandsdiagramme ist gemeinsam, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum gehender, einer homogen schmelzenden Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vorliegt.

In den Systemen von 1—6- und 1—8-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin liegt das Maximum jeweils bei rund 40% *o*-Phenylendiamin. Der Zusammensetzung der Verbindung in diesen Systemen entspricht daher der äquimolekularen, für die sich ein Gehalt von 40·3% *o*-Phenylendiamin berechnet. In den Systemen von 2—7- und 2—6-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin liegt das Maximum zwischen 50 bis 51% *o*-Phenylendiamin. Die Verbindung entspricht daher der Zusammensetzung von

2 Mol Dioxybenzol und 3 Mol Phenylendiamin, für die sich ein Gehalt von 50·3% berechnet. In den Systemen 1—4- und 2—3-Dioxynaphtalin ließen sich die Zustandsdiagramme infolge sekundärer Reaktionen nicht vollkommen aufnehmen. Der der Verbindung entsprechende Ast läßt sich im Intervall der nicht untersuchbaren Mischungen entweder durch ein Maximum bei 40% Phenylendiamin, der äquimolekularen Verbindung (gestrichelte Kurve in den Figuren 27 und 30) entsprechend, oder ebenso durch ein Maximum bei rund 50% Phenylendiamin (punktierte Kurve in den Figuren 27 und 30) der Verbindung 2 Dioxynaphtalin, 3 Phenylendiamin entsprechend bei extrapolatorischer Verlängerung ziehen. Wenn also die Existenz einer Verbindung in diesen beiden Systemen auch sicher steht, so bleiben für die Zusammensetzung dieser Verbindungen der beiden oberwähnten Möglichkeiten offen.

Die Lage der nonvarianten Gleichgewichte in diesen binären Systemen ist, sofern sich dieselben realisieren ließen, die folgende:

System <i>o</i> -Phenylendiamin mit Dioxy- naphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		<i>o</i> -Phenylendiamin bei	
	°C	Phenylendiamin %	°C	Phenylendiamin %	°C	Phenylendiamin %
1—4	?	?	?	?	87°	83
1—6	95°	40·3	76°	32	62	61
1—8	151	40·3	117	7	93	85
2—3	?	?	?	?	96	93
2—6	150	50·3	124	30	99	92
2—7	140	50·3	101	38	96	91

Tabelle XXVI.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·769 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	95·6	91·7	85·0	78·6
Temperatur der primären Krystallisation	103·0	101·0	98·0	95·0	108·0
Gewichtsprozente Phenylendiamin	74·3	69·1	62·5	57·2	
Temperatur der primären Krystallisation	119·0	130·0	140·0	145·0	

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·360 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin . . .	0·0	12·8	23·1	33·6	39·7	46·6
Temp. der primären Krystallisation.	137·0	128·0 ¹	142·0	149·0	151·5	149·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·0°

Tabelle XXVII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—o-Phenylendiamin.

Menge: Phenylendiamin 1·650 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin..	100·0	97·1	94·4	91·7	85·5	80·1	63·9
Temp. der primären Krystallisation.	103·0	101·0	98·5	99·0	119·0	130·0	155·0 ¹

¹ Über 150° tritt Reaktion ein, bei 135° H₂O-Dampfentwicklung. — Sobald der Dioxynaphtalingehalt 40% übersteigt und damit die Temperatur der primären Krystallisation von 150° erreicht wird, tritt eine weitergehende, unter Wasserentwicklung von statten gehende Reaktion ein, die die weitere Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation unsicher macht. Aus gleichen Gründen lassen sich, ausgehend von reinem 2, 3-Dioxynaphtalin vom Erstarrungspunkte 162°, bei Zusatz von o-Phenylendiamin im Intervall 0 bis zirka 60% o-Phenylendiamin, die Punkte der primären Krystallisation nicht ermitteln.

Tabelle XXVIII.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—o-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·730 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin....	100·0	95·4	89·4	86·3	83·4	76·8
Temp. der primären Krystallisation..	103·0	101·0 ¹	114·0 ¹	122·0 ¹	127·0 ¹	135·5
Gewichtsprozent Phenylendiamin....	72·2	66·1	60·6	57·8	53·6	49·5
Temp. der primären Krystallisation..	139·0 ¹	143·5	146·0	148·0	150·0	151·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99 bis 98·5°

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·119 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin.....	0·0	6·6	14·5	21·6	27·7
Temperatur der primären Krystallisation.	216·0	205·0	178·0	152·0	133·0 ¹
Gewichtsprozent Phenylendiamin.....	38·1	43·7	49·3		
Temperatur der primären Krystallisation.	144·0 ¹	149·0	150·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 124°

Tabelle XXIX.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—o-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·428 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	92·0	82·0	76·8	72·7
Temperatur der primären Krystallisation.	103·0	97·0 ¹	107·0 ¹	113·0	119·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 96°

b) Menge: Phenylendiamin 1·030 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	67·7	59·5	52·0
Temperatur der primären Krystallisation...	126·0	134·0	139·0

c) Menge: Dioxynaphtalin 1·894 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin...	0·0	7·3	15·9	25·5	33·4	39·3	50·0
Temp. der primären Krystallisation.	186·0	178·0	168·0	149·0	125·0 ¹	115·0 ¹	140·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101°

Tabelle XXX.

System 1, 4-Dioxynaphtalin—o-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·777 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin.....	0·0	7·9	14·5
Temperatur der primären Krystallisation...	183·0	178—177 ¹	165·0 ¹

¹ Diese Punkte sind bereits durch das Eintreten einer chemischen Reaktion unsicher, bei weiterem Dioxynaphtalinzusatz wird die Bestimmung unmöglich.

b) Menge: Phenylendiamin 0·755 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	91·5	86·5	80·0
Temperatur der primären Krystallisation....	103·0	99·0 ¹	95·0 ¹	94·0
Gewichtsprozent Phenylendiamin	74·7	67·5	59·1	54·0
Temperatur der primären Krystallisation....	100·0	105·0 ²	110·0	113·0 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

² Eine weitergehende, unter Gasentwicklung verlaufende Reaktion beginnt sich bemerkbar zu machen.

³ Bei weiter steigendem Dioxynaphtalingehalt erscheint, ebenso wie überhaupt in dioxynaphtalinreichen Schmelzen des Intervalls 15 bis 55% Phenylendiamin, infolge einer bereits bei 90° unter Gasentwicklung stärker hervortretenden sekundären chemischen Reaktion die Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation unmöglich.

Tabelle XXXI.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—o-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·050 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	6·0	19·8	26·6	34·7	38·1
Temperatur der primären Krystallisation.	134·0	131·0	111·0	95·0	85·0	94·0

b) Menge: Phenylendiamin 1·357 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	94·5	86·9	78·4	72·1	63·3
Temperatur der primären Krystallisation.	103·0	101·0	99·0	92·5 ¹	82·0	72·0 ¹
Gewichtsprozent Phenylendiamin	56·7	52·3	48·2	42·8	40·3	
Temperatur der primären Krystallisation...	71·0 ¹	82·0	90·0	94·0	95·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62·0°

VI. Die Systeme von Benzamid mit den isomeren Dioxynaphtalinen.

Aus den in den Tabellen XXXII bis XXXVIII wiedergegebenen und in den Figuren 32 bis 38 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß alle der untersuchten Dioxynaphtaline bis auf das 2—3-Isomere mit Benzamid keine Verbindungen im festen Zustande geben, sondern einfache Eutektika der folgenden Lage:

Im System Benzamid mit

1—4-Dioxynaphtalin bei 91° C. und 61·5% Benzamid.

1—5-	»	»	106	»	72	»
1—6-	»	»	90	»	45	»
1—8-	»	»	46	»	46	»
2—6-	»	»	87	»	48	»
2—7-	»	»	78	»	52	»

Im System 2—3-Dioxynaphtalin—Benzamid liegt, wie im besonderen Fig. 38 zeigt, außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei rund 70% Benzamid und 113° gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Die hier als Bodenkörper vorliegende homogen schmelzende Verbindung muß daher die Zusammensetzung der Verbindung von

1 Mol Dioxynaphtalin—3 Mol Benzamid

haben, da sich für eine solche Verbindung ein Gehalt von 69·3% Benzamid berechnet.

Das Eutektikum der Verbindung mit Dioxynaphtalin liegt bei 80° und 48% Benzamid, das mit Benzamid bei 106° und 75% Benzamid.

Tabelle XXXII.

System 1, 4-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·180 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	12·7	29·5	37·5	47·5
Temperatur der primären Krystallisation.	183·0	173·0	160·0	148·0	129·0

b) Menge: Benzamid 0·940 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	91·3	82·4	75·2
Temperatur der primären Krystallisation...	128·0	125·0	121·5	116·0 ¹
Gewichtsprozent Benzamid	68·1	62·6	57·8	53·5
Temperatur der primären Krystallisation...	111·0	100·0 ¹	104·0 ¹	115·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92 bis 91°

Tabelle XXXIII.

System 1, 5-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 1, 5-Dioxynaphtalin 2·240 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0.0	18.6
Temperatur der primären Krystallisation .	250.0	239.0

b) Menge: Benzamid 2·784 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	93·5	87·2	80·2
Temperatur der primären Krystallisation ...	128·0	127·0	125·0	119·0
Gewichtsprozent Benzamid	73·6	69·1	62·0	52·2
Temperatur der primären Krystallisation....	111·0 ¹	132·0 ¹	162·0 ¹	193·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106,0°

c) Menge: Benzamid 1.047 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	50·4	46·2	36·1	27·6
Temperatur der primären Krystallisation . . .	202·0 ¹	211·0	223·0	233·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

Tabelle XXXIV.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1.765 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0:0	12·2
Temperatur der primären Krystallisation	135·0	123·0

b) Menge: 1, 6-Dioxynaphtalin 1·310 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	23·4	29·6	38·7
Temperatur der primären Krystallisation . .	112·0 ¹	— ²	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90°

2 91°

c) Menge: Benzamid 1.490 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100.0	95.2	86.8	80.3
Temperatur der primären Krystallisation.	128.0	126.0	123.0 ¹	119.0
Gewichtsprozent Benzamid	72.5	63.8	59.7	49.0
Temperatur der primären Krystallisation.	114.0	108.0	105.0	96.0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90°

d) Menge: Benzamid 0.770 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	50·3	46·6	38·8
Temperatur der primären Krystallisation	96·0	93·0	98·0

Tabelle XXXV.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 1, 8-Dioxynaphtalin 2·410 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	11·0	20·7	30·7	41·2	45·1	51·4
Temp. der prim. Krystallisation..	137·0	127·0	118·5	106·0	88·5 ¹	64·0 ¹	83·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46°

b) Menge: Benzamid 2·148 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	88·1	78·1	69·7	61·9	54·6	50·0
Temp. der prim. Krystallisation..	128·0	124·5	118·0	110·0 ¹	99·0 ¹	88·5	72·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46°

Tabelle XXXVI.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 2·460 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	12·6	28·2	37·1	47·8
Temperatur der primären Krystallisation..	216·0	204·0	170·0	141·0 ¹	90·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85°² „ „ „ „ 87°

b) Menge: Benzamid 2·461 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	90·7	80·4	68·9
Temperatur der primären Krystallisation ..	128·0	124·0	119·0 ¹	110·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84·5°

c) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 1·278 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	50·9
Temperatur der primären Krystallisation.....	93·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

d) Menge: Dioxynaphtalin 0·890 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	60·9
Temperatur der primären Krystallisation.....	105·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5°

Tabelle XXXVII.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 2, 7-Dioxynaphtalin 2·553 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Dioxynaphtalin.....	100·0	85·1	73·0	65·1	57·4	51·0
Temperatur der primären Krystallisation..	186·0	172·5	160·0	145·0	119·0 ¹	97·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77°

b) Menge: Benzamid 2·436 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid.....	100·0	82·4	73·6	58·7	49·1	43·3
Temperatur der primären Krystallisation..	128·0	118·0	108·0 ¹	88·0 ¹	100·0 ²	118·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78°

2 „ „ „ „ „ 77°

Tabelle XXXVIII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 2, 3-Dioxynaphtalin 2·216 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid.....	0·0	10·6	22·5	32·0	40·2	47·3	50·7
Temp. der primären Krystallisation..	162·0	155·0	142·0	121·0	97·0 ¹	82·0 ²	86·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80°

2 „ „ „ „ „ 79°

b) Menge: Benzamid 2·225 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid.....	100·0	91·9
Temperatur der primären Krystallisation..	128·0	123·0

c) Menge: Benzamid 1·500 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid.....	81·0	78·1	73·5	70·7	66·6	61·7	57·4
Temp. der prim. Krystallisation..	113·0 ¹	110·0 ¹	109·0 ¹	113·0	110·0	105·0	99·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

d) Menge: Benzamid 2·013 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid.....	43·2
Temperatur der primären Krystallisation.....	91·0